ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

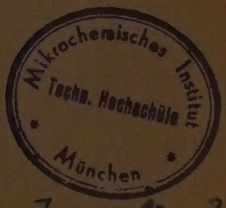
HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

121. BAND

FÜNFTES UND SECHSTES HEFT

MIT 2 ABBILDUNGEN IM TEXT



MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1941

Z. anal. Chem.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie"

bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Das Honorar für Originalabhandlungen beträgt je Druckbogen RM 32.—, jedoch werden nicht mehr als 1½ Druckbogen honoriert. Außerdem werden 25 Sonderabdrücke ohne Berechnung geliefert. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt; die Zeitschrift wird daher in zwanglos erscheinenden Heften ausgegeben, deren 12 einen Band bilden. Jährlich erscheinen 3—4 Bände zum Preise von je RM 24.—, das Einzelheft kostet RM 2.40.

Anfragen, die sich auf den Bezug der Zeitschrift oder einzelner Nummern, auf Anzeigen und Zahlungen beziehen, sind zu richten an den

Verlag der Zeitschrift für analytische Chemie, Berlin W 9, Linkstr. 22/24.

Band 121 **Inhaltsverzeichnis** Heft 5 u. 6

Originalabhandlungen

Seite

Schäfer, H. und Sieverts, A., Beiträge zur maßanalytischen Bestimmung der Borsäure I 161

Schäfer, H. und Sieverts, A., Beiträge zur maßanalytischen Bestimmung der Borsäure II 170

Schleicher, A., Über die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen II . 183

Schleicher, A., Über die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen III . 187

Karaoglanov, Z., Empfindlichkeit chemischer Reaktionen. IV. Teil: Reaktionen von anorganischen Verbindungen (Fortsetzung) . . 190

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur (H. J. Emeléus und J. S. Anderson. K. Karbe. H. Ulich. K. Cruse) 210

Qualitative Analyse (B. S. Alstodt und A. A. Benedetti-Pichler. N. Lövgren. C. H. Liberalli. G. Denigès. I. M. Kolthoff und F. S. Griffith. A. Martini. N. A. Tananajew und A. Ginzburg. E. Heyman und Lucy F. Kerley. G. Nilsson. E. F. Kelm und J. A. Wilkinson) 211

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Literatur (Heinrich Biltz und Wilhelm Biltz) 218

Colorimetrische Bestimmung des Mangans (E. S. Tomula und V. Aho) [mit 2 Abbildungen] 218

Fortsetzung III. Umschlageseite

Beiträge zur maßanalytischen Bestimmung der Borsäure.

Erste Mitteilung[1]).

Von

Harald Schäfer und Adolf Sieverts.

[Eingegangen am 9. Dezember 1940.]

Die maßanalytische Bestimmung der Borsäure erfolgt wohl stets nach Aktivierung mit Mannit, Invertzucker oder Glycerin durch Titration auf den p_H-Wert von etwa 8 gegen Indikatoren wie α-Naphtholphthalein oder Phenolphthalein[2]). Eine große Anzahl von Schwermetallsalzen stört diese übliche Borsäuretitration. Sie verursachen positive Fehler dadurch, daß sie bei der Titration hydrolytisch gespalten werden, und negative Fehler durch Adsorption von Borsäure an den ausfallenden Hydroxydniederschlag. Viele Veröffentlichungen beschäftigen sich damit, die störenden Metalle (z. B. Al, Fe, Zn) als Hydroxyde auszufällen. Alle diese Verfahren haben die gleiche Grundlage, nur wird die Neutralisation der freien und der an die störenden Metalle gebundenen Säure mit verschiedenen Mitteln vorgenommen [so werden z. B. NaOH, Na_2CO_3, $Ba(OH)_2$, $CaCO_3$, $BaCO_3$ verwendet]. Sie leiden daher auch sämtlich an dem gleichen Fehler, nämlich den Borverlusten infolge Adsorption und Einschluß von Borsäure durch den Hydroxydniederschlag. Diese Bormengen lassen sich nur durch mehrfaches Auflösen und Wiederfällen des Niederschlags gewinnen. Dadurch bringt man aber wieder größere Mengen der störenden Metalle mit in Lösung, sodaß eine Nachfällung erforderlich wird [W. Mylius[3])]. Verzichtet man auf diese Nachfällung, so kommt man zu dem Urteil von E. T. Wherry[4]), der zu seiner eigenen Methode schreibt, daß man zwar die durch die Sesquioxyde mitgerissene Borsäure durch mehrfaches Auflösen und Wiederfällen gewinnen kann, daß aber die Ergebnisse mit jeder Fällung unsicherer werden.

Im folgenden Abschnitt ist eine Auswahl von Veröffentlichungen zusammengestellt, von denen sich die meisten mit der Ausfällung der Schwermetalle als Hydroxyde und der darauf folgenden Titration der Borsäure befassen.

[1]) Nach der gleichnamigen Dissertation von Harald Schäfer, Jena 1940 (gekürzt). (D. 27.) — [2]) In der zweiten Mitteilung wird eine Arbeitsweise mit höheren Fructose- oder Mannitkonzentrationen beschrieben werden, die erhebliche Vorteile bietet. — [3]) Chem. Ztg. **57**, 173, 194 (1933); vgl. diese Ztschrft. **96**, 133, 134 (1934). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 1687 (1908); vgl. diese Ztschrft. **55**, 346, 599 (1916).

Einen Überblick über die verschiedensten Verfahren zur Borbestimmung findet man in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie[1]). W. Strecker und E. Kannappel[2]) empfehlen nach kritischer Nachprüfung zahlreicher Methoden die Abtrennung der Borsäure durch Destillation als Methylester. W. W. Scott[3]) sowie H. L. Payne[4]) entfernen bei Borbestimmungen in Bormineralien das Aluminium und das Eisen durch Fällung mit Natronlauge. Beim Einstellen auf den p_H-Wert 6 soll der Niederschlag borfrei sein. Nach L. C. Pan[5]) wird die Titration von Borsäure in Nickelbädern nach Ausfällung des Nickels mit Natronlauge vorgenommen. An Stelle von Natronlauge verwendet W. Mylius[6]) Bariumhydroxydlösung zur Entfernung von SiO_2, Al_2O_3, ZnO und CO_2. Nach seinen Erfahrungen wird die Borsäure nur bei dreimal wiederholter Fällung vollständig im Filtrat gefunden. Zur Abscheidung noch gelöster Reste von störenden Stoffen werden die vereinigten Filtrate nochmals mit $Ba(OH)_2$ behandelt. Bei Gegenwart von Zink ist außerdem die Zugabe von Ferrocyanid erforderlich. Die Fällung mit Sodalösung wird von W. F. Chotzialowa[7]) zur Abtrennung von Zink, Aluminium und Eisen verwendet, während I. P. Alimarin und I. I. Romm[8]) zur Fällung von Kieselsäure und Aluminium Ammoniumcarbonat benutzen. Sie führen bei ihren Analysen einen Korrekturfaktor ein. M. Hönig und G. Spitz[9]) bestimmen Bor in Gläsern. Im Anschluß an das Aufschließen mit $NaKCO_3$ fällen sie die Kieselsäure mit Ammoniumchlorid und Zinkoxyd-Ammoniak. Nach dem Verkochen des Ammoniaks wird im Filtrat die Borsäure in bekannter Weise titriert. Ähnlich arbeiten P. Nicolardot und J. Boudet[10]). Die Verwendung von Calciumcarbonat zur Neutralisation der freien Säure und Ausfällung der störenden Stoffe wurde zuerst von E. T. Wherry und W. H. Chapin[11]) empfohlen. Dieses Verfahren haben H. und W. Biltz in ihr bekanntes Lehrbuch der analytischen Chemie (3. Aufl. 1940, S. 392/393) übernommen. Aus Wherrys Versuchen folgt, daß zum Teil erst nach fünffach wiederholter Auflösung und Fällung der Niederschläge eine nahezu vollständige Abtrennung der Borsäure gelingt. Violet Dimbleby[12]) und P. Grigorjeff[13]) verwenden dieses Verfahren mit doppelter

---

[1]) 8. Aufl., Nr. 13 (Bor), S. 42—53 (Literatur bis 1925). — [2]) Diese Ztschrft. **61**, 378 (1922). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **96**, 131 (1934). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **101**, 58 (1935). — [5]) Metal Clean. Finish. **3**, 961 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 575 (1932). — [6]) Chem. Ztg. **57**, 173, 194 (1933); vgl. diese Ztschrft. **96**, 133, 134 (1934). — [7]) Vgl. diese Ztschrft. **118**, 277 (1939/40). — [8]) Vgl. diese Ztschrft. **96**, 133 (1934). — [9]) Ztschrft. f. angew. Chem. **9**, 549 (1896); vgl. diese Ztschrft. **42**, 119 (1903). — [10]) Bull. Soc. chim. de France [4] **21**, 97 (1917). — [11]) Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 1687 (1908); vgl. diese Ztschrft. **55**, 346 (1916); **61**, 132 (1922). — [12]) Vgl. diese Ztschrft. **96**, 134 (1934). — [13]) Sprechsaal Keramik, Glas, Email **66**, 388 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 924 (1933).

Fällung zur Borbestimmung in Gläsern, während A. Matschigin und T. Korsuchina[1]) für den gleichen Zweck die Ausfällung störender Stoffe mit Bariumcarbonat bei Gegenwart von Bariumchlorid benutzen. H. Funk und H. Winter[2]) untersuchten die Methode der Methylesterdestillation bei Gegenwart von Aluminium-, Chrom- und Eisensalzen und fanden, daß Borsäure nicht quantitativ als Methylester abdestilliert werden kann, wenn größere Mengen dieser Salze vorliegen. Sie versuchten daher, die störenden Verbindungen vor der Destillation durch Fällung zu entfernen. Aluminiumfällung mit Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Ammoniumsulfid und Natriumthiosulfat lieferte immer borhaltige Niederschläge. Borfreie Ausfällung von Aluminium war möglich in essigsaurer Lösung als Phosphat oder bei Ausfällung als Hydroxyd durch Abfangen der Mineralsäure mit Jodid-Jodatpuffer. Das Jodid-Jodatverfahren war auch zur Abtrennung von Chrom anwendbar. Eisen wurde entweder als Phosphat oder als Sulfid gefällt. Im Anschluß daran folgte die Destillation des Borsäuremethylesters. Nach E. Schulek und G. Vastagh[3]) ist dagegen eine Abtrennung störender Stoffe vor der Destillation des Borsäuremethylesters nicht erforderlich. Ganz anders ist schließlich der von F. W. Glaze und A. N. Finn[4]) beschrittene Weg. Sie bestimmen Bor in Gläsern auf folgende Weise: Das Glas wird mit Soda aufgeschlossen und die schwach salzsaure Lösung mit einem Alkohol-Äthergemisch ausgeschüttelt. Der Verteilungskoeffizient der Borsäure zwischen Äther und Wasser ist unter bestimmten Versuchsbedingungen:

$$\frac{C_{\text{Äther}}}{C_{H_2O}} = 0{,}4.$$

Der Äther wird abgetrennt und darin die Borsäure durch die übliche Titration bestimmt. Ca, Mg, Al, Na, Fe und As in normalen Mengen stören nicht. Ba, F und viel Fe stören etwas, Zn stört stark.

Als Ursache für die Schwierigkeiten bei der Abtrennung störender Metalle erschien uns, wie schon eingangs gesagt ist, deren Fällung als amorphe oder gelartige Niederschläge. Wir versuchten daher die Metalle als krystalline Oxinverbindungen zu entfernen und erzielten so eine glatte Trennung.

Die Fällung der störenden Metalle mit Oxin.

Bei der quantitativen Bestimmung von Metallen mit Oxin[5]) puffert man die Analysenlösung vor der Fällung und verwendet als Reagens entweder eine alkoholische Oxinlösung oder eine wäßrige Lösung von Oxin-

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **76**, 293 (1929). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **142**, 257 (1925); vgl. diese Ztschrft. **67**, 68 (1925/26). — [3]) Diese Ztschrft. **84**, 167 (1931) und **87**, 165 (1932). — [4]) Glass Ind. **17**, 156 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2774 (1936). — [5]) R. Berg, Die analytische Verwendung von o-Oxychinolin (Oxin) und seiner Derivate. Die chemische Analyse, Bd. **34**, 2. Aufl. Stuttgart 1938.

acetat. Im Hinblick auf die anschließende Borsäuretitration mußte in unserem Falle auf Pufferung verzichtet werden. Ebenso durfte als Reagens weder Oxinacetat noch alkoholische Oxinlösung verwendet werden. Als Reagens benutzten wir mit bestem Erfolg eine wäßrige Lösung von Natriumoxinat. Eine Pufferung ist hier nicht erforderlich, da beim Fällen von Metallen mit Oxin-Natrium neutrale Salze entstehen und nicht, wie beim Fällen mit Oxin, freie Säuren.

Herstellung der Reagenslösung.

7,5 *g* o-Oxychinolin werden in 50 *ccm* n-Natronlauge mit schwacher Erwärmung fast vollständig gelöst. Durch Verdünnen mit Wasser auf 200 *ccm* erhält man eine 0,25 m-Lösung von Oxin-Natrium. Die Reagenslösung ist etwa 10 Tage haltbar. Die nach einigen Tagen entstehende dunkelbraune Färbung ist unschädlich.

Die Metallfällung mit Oxin-Natrium geschieht am zweckmäßigsten folgendermaßen:

Die neutrale oder schwach saure Metallsalzlösung (Volumen etwa 50 *ccm*) wird auf etwa 60° C erwärmt und mit Reagenslösung in geringem Überschuß versetzt. Nach dem Umschwenken prüft man durch Zutropfen von Bromkresolpurpurlösung auf alkalische Reaktion. Ist Oxin-Natrium im Überschuß vorhanden, so färbt sich der vorher gelbe Indikator tief blau-violett[1]). Zur Vervollständigung der Fällung wird noch 5 Min. erwärmt.

Entfernung überschüssigen Oxins nach der Fällung.

Die Gegenwart von o-Oxychinolin in einem System wirkt puffernd, da das Oxin sowohl OH-Ionen abfängt unter Bildung von Oxychinolat als auch H-Ionen unter Salzbildung am Ammoniumstickstoff. Im Interesse der Titrierschärfe muß daher Oxin vor der Titration entfernt werden. Der Titrierfehler tritt, wie schon Fr. L. Hahn und E. Hartleb[2]) gefunden haben, besonders dann in Erscheinung, wenn das Umschlagsgebiet des Indikators bei kleineren p_H-Werten liegt als $p_H = 6$. Eine weitere Störung erfährt die Titration durch die gelbe Farbe des Oxins, die die Erkennung der Indikatorfarbe beeinträchtigt. Die Entfernung des Oxinüberschusses kann auf verschiedene Weise geschehen. Wir beschreiben hier nur das allgemein anwendbare Verfahren mit Magnesiumchlorid und Tierkohle[3]).

---

[1]) Zusatz von Indikator zur Analysenlösung vor der Fällung ist unzweckmäßig, weil der Niederschlag die Indikatorfarbe überdeckt und außerdem den Indikator adsorbiert. Das Eintropfen von Bromkresolpurpur hat sich dagegen bestens bewährt. — [2]) Diese Ztschrft. **71**, 225 (1927). — [3]) Der Oxinüberschuß und das gefällte Oxinat können auch durch Schütteln mit Tetrachlorkohlenstoff entfernt werden [vgl. Fr. L. Hahn und E. Hartleb, diese Ztschrft. **71**, 225 (1927)]. Auch kann das überschüssige Oxin durch

Ungefähr 5 Min. nach erfolgter Oxinatfällung gibt man zur Analysenprobe 5 *ccm* m-Magnesiumchloridlösung und erwärmt noch 5 Min. Danach filtriert[1]) man und wäscht den Niederschlag mit Wasser von Raumtemperatur aus. Das Filtrat wird gegen Methylrot schwach angesäuert und mit 0,5 *g* Tierkohle[2]) (reinst, trocken, E. Merck) versetzt. Nach 5 Min. wird filtriert und mit Wasser gewaschen. Im farblosen Filtrat kann die Borsäure auf beliebige Weise bestimmt werden.

Einzelne Anwendungen des Verfahrens.

Die Anwendung des vorstehenden Verfahrens zur Abtrennung von Zink, Blei, Aluminium, Eisen und Nickel wird in den nächsten Abschnitten besprochen[3]). Die Gegenwart von Alkalien und Erdalkalien in den üblichen Konzentrationen[4]) stört die Borbestimmung nicht und hat auch dann keinen Einfluß, wenn andere Metalle als Oxinverbindungen abgetrennt werden. Zur Bestimmung der Borsäure wurde stets wie folgt verfahren: Die gegen Methylrot angesäuerte Lösung wurde zur Vertreibung von Kohlensäure aufgekocht[5]) und nach erfolgter Abkühlung gegen Methylrot neutralisiert. Hierauf wurde gegen α-Naphtholphthalein neutrale Invertzuckerlösung[6]) zugegeben und mit carbonatfreier 0,1 n-Lauge gegen α-Naphtholphthalein titriert.

Borsäure neben Zink.

Titriert man Borsäure neben Zink, so erhält man viel zu hohe Ergebnisse, weil ein Teil der an das Zink gebundenen Säure mittitriert wird. Auch ist der Umschlag des α-Naphtholphthaleins oder Phenolphthaleins sehr unscharf. Entfernt man aber das Zink als Hydroxyd (vgl. Literaturübersicht, Neutralisationsmethoden), so wird ein be-

Aufkochen mit basischem Magnesiumcarbonat gefällt werden. Der Niederschlag ist aber nur bei Abwesenheit von Erdalkalien borfrei. Beide Arbeitsweisen sind in der Dissertation von Harald Schäfer ausführlich beschrieben.

[1]) Sehr schnell geht die Filtration vonstatten, wenn man eine Büchnernutsche verwendet, in die man zwei angefeuchtete Filter Nr. 595 von Schleicher & Schüll einlegt. Das erste Filter soll etwas kleiner und das zweite Filter etwas größer sein als die Siebplatte der Nutsche. Bei der Filtration unter Saugen mittels der Pumpe erhält man so sofort ein klares Filtrat. — [2]) Adsorptionsversuche von Borsäure an Tierkohle zeigten, daß nach dem üblichen Auswaschen der auf dem Filter verbleibenden Kohle die adsorbierte Borsäuremenge vernachlässigt werden kann. — [3]) Es unterliegt keinem Zweifel, daß das gleiche Verfahren auch zur Abtrennung anderer, hier nicht untersuchter, mit Oxin fällbarer Metalle dienen kann. — [4]) Über die Beeinflussung der Säurestärke der Borsäure durch hochkonzentrierte Lösungen der Alkali- und Erdalkalisalze wird an anderer Stelle berichtet werden. — [5]) Beim Verkochen der Kohlensäure ist weder die Verwendung eines Rückflußkühlers noch das Abpumpen des Kohlendioxyds erforderlich. Vgl. E. Schulek und G. Vastagh, diese Ztschrft. 84, 167 (1931). — [6]) Die Invertzuckerlösung wurde aus Würfelzucker hergestellt nach der Vorschrift von W. Mylius [Chem. Ztg. 57, 195 (1933)].

trächtlicher Teil der Borsäure vom Niederschlag festgehalten. Beide Erscheinungen werden durch die folgenden Versuche veranschaulicht:

a) Gegeben: 69,2 *mg* B_2O_3 + 52 *mg* ZnO [als $Zn(NO_3)_2 . 6 H_2O$]; es wurde ohne Abtrennung des Zinks titriert. Gefunden: 95 *mg* „B_2O_3".

b) Gegeben: 69,2 *mg* B_2O_3 + 52 *mg* ZnO; Zink wurde durch Neutralisation gegen α-Naphtholphthalein als Hydroxyd gefällt, dieses abfiltriert und ausgewaschen. Im Filtrat wurde die Borsäure titriert. Gefunden: 57,2 *mg* B_2O_3.

Im Gegensatz hierzu läßt sich das Zink einwandfrei als Oxinat abtrennen. Die Ergebnisse bringt die folgende Tabelle I.

Tabelle I.
Borsäurebestimmung nach Abtrennung von Zink als Oxinat.

Gegeben ZnO*) *mg*	Gegeben B_2O_3 *mg*	Gefunden B_2O_3 *mg*	Unterschied B_2O_3 *mg*
52	16,1	15,9	— 0,2
78	16,1	16,2	+ 0,1
78	32,2	32,4	+ 0,2
78	32,2	32,2	± 0
78	64,5	64,1	— 0,4

*) Gegeben als $Zn(NO_3)_2 . 6 H_2O$.

Borsäure neben Blei.

Auch Bleisalze stören infolge von Hydrolyse [Ausfällung von $Pb(OH)_2$] die Titration sehr stark. Die Indikatorumschläge sind ganz unscharf. Eine Borsäurebestimmung in Gegenwart von Blei ist deshalb unmöglich, wie auch der folgende Versuch beweist:

Gegeben: 34,6 *mg* B_2O_3 + 223 *mg* PbO [als $Pb(NO_3)_2$].

Gefunden: 88,5 *mg* „B_2O_3".

Nach Abtrennung des Bleis als Oxinat kann die Borsäure gut bestimmt werden (Tabelle II).

Tabelle II.
Borsäurebestimmung nach Abtrennung von Blei als Oxinat.

Gegeben PbO*) *mg*	Gegeben B_2O_3 *mg*	Gefunden B_2O_3 *mg*	Unterschied B_2O_3 *mg*
111	16,1	16,0	— 0,1
111	32,2	32,8	+ 0,6
334	16,1	15,9	— 0,2
334	32,2	32,2	± 0
334	32,2	32,4	+ 0,2
334	64,5	64,4	— 0,1
334	64,5	64,6	+ 0,1

*) Als $Pb(NO_3)_2$.

Blei kann auch leicht durch Zugabe von Natriumsulfat ausgefällt werden. Man erhält richtige Ergebnisse, gleichgültig ob das Bleisulfat abfiltriert wird oder nicht (vgl. Tabelle III).

Tabelle III.
Borsäurebestimmung nach Abtrennung von Blei als Sulfat.

Gegeben PbO *mg*	Gegeben B_2O_3 *mg*	Gefunden B_2O_3 *mg*	Unterschied B_2O_3 *mg*
223	17,3	17,3	± 0
223	34,6	34,4	— 0,2
223	69,2	69,0	— 0,2
558	17,3	17,2	— 0,1
558	34,6	34,5	— 0,1
558	34,6	34,5	— 0,1
558	69,2	69,2	± 0
558	69,2	69,0	— 0,2

Borsäure neben Aluminium.

Aluminiumsalze sind so stark hydrolysiert, daß schon bei Neutralisation gegen Methylrot der größte Teil des Aluminiums als Hydroxyd ausfällt. Die Indikatorumschläge sind dabei nur sehr ungenau erkennbar.

Versuch zur direkten Titration von Borsäure neben Aluminium:
Gegeben: 69,2 *mg* B_2O_3 + 51 *mg* Al_2O_3 (als $AlCl_3$).
Gefunden: 70,7 *mg* B_2O_3.

Die Gegenwart des Aluminiums bedingt aber nicht nur positive Fehler infolge von Hydrolyse. Vielmehr entstehen auch negative Fehler, weil Aluminiumhydroxyd Borsäure adsorbiert. Bei dem obigen Versuch haben sich beide Fehler wohl weitgehend kompensiert. Wir haben eine Reihe von Versuchen über das Mitfallen von Borsäure bei der Ausfällung von Aluminiumhydroxyd ausgeführt. Hier sollen nur die folgenden reinen Adsorptionsversuche erwähnt werden, die die Abhängigkeit der adsorbierten Borsäuremenge von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration zeigen. Aus 90 *ccm* $AlCl_3$-Lösung (entsprechend 125 *mg* Al_2O_3) wurde das Aluminiumhydroxyd bei verschiedenen p_H-Werten gefällt, mit 132,8 *mg* B_2O_3 (als H_3BO_3) versetzt und auf 100 *ccm* aufgefüllt. Nach 10 Min. langem Schütteln bei Zimmertemperatur wurde im Filtrat die Abnahme der Borsäurekonzentration bestimmt. Die adsorbierten Borsäuremengen betrugen:

beim p_H-Wert 8,4 : 27,0 *mg* B_2O_3
p_H-Wert 6,0 : 17,7 „ „
p_H-Wert 5,5 : 11,8 „ „

Man erkennt, daß es nicht möglich sein kann, das Aluminium als Hydroxyd ohne Borverlust abzutrennen, wenn die Adsorption auch in saurer Lösung geringer ist als in alkalischer. Durch Auswaschen des Niederschlages kann die Borsäure nicht quantitativ entfernt werden. Auch hier gestattet die Fällung mit Oxinat eine Abtrennung des Aluminiums.

Tabelle IV.

Borsäurebestimmung nach Abtrennung von Aluminium als Oxinat.

Gegeben Al_2O_3*) *mg*	Gegeben B_2O_3 *mg*	Gefunden B_2O_3 *mg*	Unterschied B_2O_3 *mg*
25	32,2	31,9	— 0,3
76,5	16,1	16,3	+ 0,2
76,5	32,2	32,5	+ 0,3
76,5	64,5	64,9	+ 0,4
76,5	64,5	64,2	— 0,3

*) Als $AlCl_3 . 6 H_2O$.

Borsäure neben Eisen.

Die Titration von Borsäure ohne Abtrennung des Eisens ist schon deshalb unmöglich, weil der braune Eisenhydroxydniederschlag das Erkennen der Indikatorfarbe unmöglich macht. Dazu kommen die Störungen durch Hydrolyse und Adsorption. Adsorptionsmessungen in Abhängigkeit vom p_H-Wert, die in gleicher Weise vorgenommen wurden wie beim Aluminium, ergaben, daß die Adsorbierbarkeit von Borsäure an Eisenhydroxyd wie beim Aluminiumhydroxyd mit zunehmender Wasserstoff-Ionen-Konzentration fällt. Ein Eisenhydroxydniederschlag (entsprechend 200 *mg* Fe_2O_3) adsorbierte bei Zimmertemperatur von 132,8 *mg* B_2O_3:

beim p_H-Wert 8,6 : 17,9 *mg* B_2O_3
p_H-Wert 6,0 : 10,8 „ „
p_H-Wert 5,0 : 6,4 „ „

Auch hier kann durch Auswaschen nur ein Teil der Borsäure gewonnen werden. Eine Abtrennung des Eisens als Hydroxyd ist also nicht zu empfehlen[1]). Gute Ergebnisse liefert wieder das Oxinatverfahren (Tabelle V, S. 169).

Borsäure neben Nickel.

Diese Trennung hat eine gewisse technische Bedeutung für die Bestimmung von Borsäure in Nickelbädern. Der Fehler, der durch die Anwesenheit von Nickelsalzen bei der Borbestimmung entsteht, ist verhältnis-

[1]) Bei der Fällung von Eisen als $Fe(OH)_3$ in Gegenwart von Borsäure kann $Fe(OH)_3$ (oder Eisenborat?) kolloid gelöst bleiben.

Tabelle V.

Borsäurebestimmung nach Abtrennung von Eisen als Oxinat.

Gegeben Fe_2O_3*) *mg*	Gegeben B_2O_3 *mg*	Gefunden B_2O_3 *mg*	Unterschied B_2O_3 *mg*
40	17,3	17,2	— 0,1
40	32,2	32,1	— 0,1
40	34,7	34,4	— 0,3
40	69,3	69,3	± 0
120	17,3	17,1	— 0,2
120	32,2	32,4	+ 0,2
120	34,7	34,6	— 0,1
120	64,5	64,2	— 0,3
120	69,3	69,4	+ 0,1

*) Als $FeCl_3.6\,H_2O$.

mäßig gering, aber nicht ganz zu vernachlässigen. 0,185 *g* NiO (als $NiCl_2.6\,H_2O$) verursachten z. B. einen Mehrbefund von etwa 1 *mg* B_2O_3. Auch Nickel läßt sich glatt als Oxinat abtrennen (vgl. Tabelle VI).

Tabelle VI.

Borsäurebestimmung nach Abtrennung von Nickel als Oxinat.

Gegeben NiO*) *mg*	Gegeben B_2O_3 *mg*	Gefunden B_2O_3 *mg*	Unterschied B_2O_3 *mg*
37	32,2	31,9	— 0,3
111	16,1	16,0	— 0,1
111	32,2	32,1	— 0,1
111	64,5	64,5	± 0
111	64,5	64,2	— 0,3

*) Als $NiCl_2.6\,H_2O$.

Zusammenfassung.

An den Beispielen Zink, Blei, Aluminium, Eisen und Nickel wurde gezeigt, daß solche Metalle, die die Titration der Borsäure stören, leicht als krystalline Oxinverbindungen abgetrennt werden können und daß im Filtrat nach Entfernung des Oxinüberschusses die Borsäure in üblicher Weise titriert werden kann.

In der folgenden, zweiten Mitteilung werden wir über eine neue Arbeitsweise zur maßanalytischen Bestimmung der Borsäure und ihre Anwendung auf die Bestimmung der Borsäure bei Gegenwart oder nach Abtrennung störender Stoffe berichten.

Beiträge zur maßanalytischen Bestimmung der Borsäure.

Zweite Mitteilung[1]).

Von

Harald Schäfer und Adolf Sieverts.

[Eingegangen am 9. Dezember 1940.]

Das übliche Verfahren[2]) zur maßanalytischen Bestimmung der Borsäure arbeitet auch bei Gegenwart fremder Stoffe oft einwandfrei, versagt aber sofort, wenn hydrolytisch spaltbare Salze oder schwache Säuren zugegen sind. Die Ursache hierfür ist darin zu sehen, daß die Neutralisation der freien Mineralsäure auf den p_H-Wert ~ 5 (Methylrot), die Titration der aktivierten Borsäure aber auf den p_H-Wert ~ 8 (Phenolphthalein) erfolgen muß. Dieser Unterschied im p_H-Wert führt dazu, daß bei der Titration der Borsäure auch andere schwache Säuren mit erfaßt werden. Hieraus geht hervor, daß ein grundlegender Fortschritt dann zu erwarten ist, wenn es gelingt, die Borsäure so stark zu aktivieren, daß die Titration bis zu dem gleichen p_H-Wert erfolgen kann, auf den vorher die Mineralsäure neutralisiert worden ist. Durch potentiometrische Titrationen wurde festgestellt[3]), daß eine so starke Aktivierung der Borsäure bei Anwendung hinreichender Mengen von Fructose oder Mannit möglich ist[4]). An Stelle der teuren Fructose kann dabei Invertzucker verwendet werden. Die Gegenwart der viel weniger wirksamen Glucose stört nicht. Die Invertzucker- oder Mannitkonzentration muß am Äquivalenzpunkt etwa 2 molar sein.

Die neue Arbeitsweise.

a) Aktivierung mit Invertzucker. Die zur Vertreibung der Kohlensäure nach dem Ansäuern aufgekochte und danach abgekühlte Borsäurelösung, deren Volumen 30—40 *ccm* nicht überschreiten soll, wird gegen Methylrot oder besser Bromkresolpurpur[5]) neutralisiert, mit neutraler Invertzuckerlösung[6]) versetzt und mit carbonatfreier 0,1 n-Lauge

[1]) Nach der gleichnamigen Dissertation von Harald Schäfer, Jena 1940 (gekürzt). (D 27.) Erste Mitteilung diese Ztschrft. **121**, 161 (1941). — [2]) Vgl. erste Mitteilung, diese Ztschrft. **121**, 161 (1941). — [3]) Potentiometrische Titrierkurven werden in einer in Kürze erscheinenden Abhandlung veröffentlicht werden. — [4]) Glycerin ist hierfür nicht brauchbar. — [5]) Beim p_H-Wert 5,8 ist Methylrot gelb und Bromkresolpurpur schmutzigblaugrün gefärbt. Die Empfindlichkeit des Bromkresolpurpurs ist in dem fraglichen p_H-Gebiet größer als die des Methylrots. Bromkresolpurpur erfordert Tageslichtbeleuchtung oder künstliche Beleuchtung mit einer Tageslichtlampe. — [6]) Die Herstellung des Invertzuckersirups geschah ähnlich wie es W. Mylius [Chem. Ztg. **57**, 195 (1933)] empfiehlt: 1 kg Würfelzucker wird in 650 *ccm* Wasser heiß gelöst und nach Zugabe von 8 *ccm* n-Salzsäure 1—2 Stdn. auf 80—90° erwärmt. Vor dem Gebrauch wird der Sirup mit 0,1 n-Lauge neutralisiert.

gegen den gleichen Indikator titriert. Sowohl bei der Neutralisation der Mineralsäure als auch bei der Titration der Borsäure wird die Einstellung des p_H-Wertes 5,8 erstrebt. In den meisten Fällen (abhängig von vorliegenden Fremdstoffen) ist der Äquivalenzsprung jedoch so groß, daß 1 Tropfen 0,1 n-Lauge eine p_H-Änderung von $p_H \sim 5$ auf $p_H \sim 7$ hervorruft, das bedeutet bei Verwendung von Bromkresolpurpur eine scharfe Farbänderung von Gelb nach Blau[1]). Der Äquivalenzpunkt ist erreicht, wenn ein weiterer Zusatz von Invertzucker ohne Einfluß ist. Die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse bringt die Tabelle I.

Tabelle I.
Bestimmung von Borsäure in reiner Lösung.

B_2O_3*)			Angewendeter Indikator		Aktiviert mit	
gegeben mg	gefunden mg	Unterschied mg	Methylrot	Bromkresolpurpur	Invertzucker	Mannit
16,1	16,1	± 0	+		+	
16,1	16,0	— 0,1	+		+	
32,2	32,1	— 0,1	+		+	
32,2	32,1	— 0,1	+		+	
32,2	32,1	— 0,1	+		+	
32,2	32,2	± 0	+		+	
32,2	32,2	± 0	+		+	
32,2	32,0	— 0,2	+		+	
64,5	64,4	— 0,1	+		+	
64,5	64,3	— 0,2	+		+	
64,5	64,4	— 0,1	+		+	
16,1	16,1	± 0		+	+	
16,1	16,0	— 0,1		+	+	
32,2	32,0	— 0,2		+	+	
32,2	32,1	— 0,1		+	+	
32,2	32,2	± 0		+	+	
64,5	64,5	± 0		+	+	
64,5	64,4	— 0,1		+	+	
16,1	16,2	+ 0,1		+		+
16,1	16,1	± 0		+		+
32,2	32,2	± 0		+		+
32,2	32,1	— 0,1		+		+
64,5	64,5	± 0		+		+

*) Der Gehalt an B_2O_3 wurde hier wie in allen folgenden Versuchsreihen eingestellt mit einer Lösung reinster Borsäure von genau bekannter Zusammensetzung.

[1]) Abkühlung der Probe mit Eis ist für die Schärfe der Indikatorumschläge günstig, aber nicht erforderlich.

b) Aktivierung mit Mannit. Will man die Aktivierung mit Mannit vornehmen, so muß man wegen der zu geringen Löslichkeit des Mannits einen Kunstgriff anwenden: Die Borsäurelösung wird auf den p_H-Wert $\sim$ 5,8 neutralisiert und danach mit so viel reinem Mannit[1]) versetzt, daß ein Überschuß ungelöst bleibt. Nun titriert man mit Lauge, bis der Indikator eben seine Farbe zu ändern beginnt. Jetzt wird der Mannit durch Erwärmung vollständig in Lösung gebracht. Dabei wird die Lösung alkalisch. Beim Abkühlen mit Eis wird die Lösung wieder sauer, der Mannit fällt nicht aus, und die übersättigte Lösung kann nun sehr scharf zu Ende titriert werden. Als Indikator wurde auch hier Bromkresolpurpur verwendet. Die Genauigkeit des Verfahrens beweist Tabelle I (S. 171).

Für fast alle in dieser Arbeit mitgeteilten Analysen wurden der billige Invertzucker und als Indikator Bromkresolpurpur (0,1% in Alkohol) verwendet.

Das Einengen alkalischer Boratlösungen.

Es ist bereits erwähnt worden, daß das Flüssigkeitsvolumen vor der Titration zweckmäßig nicht mehr als 30—40 *ccm* betragen soll. Auf dieses Volumen beziehen sich auch die Mengenangaben (*mg*) gelöster Stoffe in den Tabellen I—XIV. Größere Flüssigkeitsmengen müssen eingeengt werden. Das geschieht am besten und schnellsten so, daß die alkalische Lösung nach Zugabe einiger Glasperlen als Siedeerleichterer in einem mit durchlochtem Uhrglas bedeckten Erlenmeyerkolben eingekocht wird. Im gleichen Erlenmeyerkolben erfolgt danach die Titration. Alkalische Lösungen greifen nun aber Glas bekanntlich stark an[2]). Da die chemisch und thermisch besten Gerätegläser stets B_2O_3 enthalten, können beim Kochen oder Eindampfen alkalischer Lösungen in Glasgefäßen recht große B_2O_3-Mengen in Lösung gehen. (Beim Einengen von 200 *ccm* 0,05 n-Natronlauge auf etwa 40 *ccm* in einem Jenaer Erlenmeyerkolben gingen z. B. 2,5 *mg* B_2O_3 in Lösung.) Es hat sich gezeigt, daß der Glasangriff praktisch ganz verhindert werden kann ($< 0{,}1$ *mg* B_2O_3), wenn die Lauge mit Magnesiumchlorid zu Magnesiumhydroxyd umgesetzt wird. Man verfährt also so, daß man vor dem Kochen der alkalischen Lösung einen Überschuß von m-Magnesiumchloridlösung zusetzt. Ging die Abtrennung störender Metalle als Oxinate nach dem Magnesiumchloridverfahren[3]) voraus, so enthält die Lösung bereits Magnesiumchlorid in ausreichender Menge. Die eingeengte Lösung

[1]) Der von E. Merck bezogene Mannit war so rein, daß eine besondere Neutralisation nicht erforderlich war. — [2]) Schon Violet Dimbleby [Journ. Soc. Glass-Technol. **14**, 51 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 291 (1930)] hat auf die Störung durch den Glasangriff hingewiesen. Die Verfasserin betont die Notwendigkeit von Leerversuchen und korrigiert ihre Ergebnisse offenbar entsprechend. — [3]) Vgl. I. Mitteilung, diese Ztschrft. **121**, 164 (1941).

wird zur Vertreibung der Kohlensäure bei saurer Reaktion aufgekocht und abgekühlt. Danach erfolgt die Titration nach der Vorschrift auf S. 170.

Borsäuretitration bei Gegenwart sonst störender Kationen.

Eine Reihe von Ionen, die bei Anwendung des alten Borsäuretitrierverfahrens entfernt werden müssen, können bei Benutzung des neuen Verfahrens zugegen sein, ohne daß dadurch Störungen verursacht werden. Darin zeigt sich klar die Überlegenheit der neuen Methode.

Borsäure neben Ammoniumsalzen.

Die Titration der Borsäure auf den p_H-Wert $\sim$ 8 nach dem üblichen Verfahren ist nicht möglich, wenn Ammoniumsalze zugegen sind. Aus diesem Grunde pflegt man die Ammoniumsalze vor der Titration durch Kochen in alkalischer Lösung zu entfernen[1]).

Neutralisiert und titriert man nun aber die Borsäure auf den p_H-Wert 5,8, dann können Ammoniumsalze nicht mehr stören. Sämtliche Titrationen von Borsäure neben Ammoniumsalz waren scharf ausführbar und lieferten recht genaue Ergebnisse (Tabelle II).

Tabelle II.
Bestimmung von Borsäure neben Ammoniumchlorid.

Gegeben NH_4Cl *mg*	Gegeben B_2O_3 *mg*	Gefunden B_2O_3 *mg*	Unterschied B_2O_3 *mg*
267	32,2	31,9	— 0,3
500	32,2	32,1	— 0,1
500	16,1	16,0	— 0,1
500	64,5	64,4	— 0,1
1000	32,2	32,1	— 0,1
2000	32,2	32,2	± 0

Borsäure neben Zink.

Auch $Zn^{\cdot\cdot}$-Ion stört bei der neuen Arbeitsweise die Borbestimmung nicht. Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Analysenprobe und die Invertzuckerlösung vor der Titration durch Einstellen in Eis abzukühlen. Offenbar wird dadurch die Hydrolyse der Zinksalze zurückgedrängt. Die Ergebnisse sind in Tab. III (S. 174) zusammengestellt.

Borsäure neben Nickel.

Auch neben $Ni^{\cdot\cdot}$-Ion kann die Borsäure direkt titriert werden, was für die Borbestimmung in Nickelbädern wichtig ist[2]). Bei der Säure-

[1]) I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, II, 2. Aufl., S. 127 (1931). — [2]) Siehe Seite 180.

Tabelle III.
Titration von Borsäure neben Zink.

Gegeben ZnO*) mg	Gegeben B_2O_3 mg	Gefunden B_2O_3 mg	Unterschied B_2O_3 mg
26	32,2	32,3	+ 0,1
26	32,2	32,4	+ 0,2
52	16,1	16,4	+ 0,3
52	32,2	32,3	+ 0,1
52	64,5	64,3	— 0,2
78	32,2	32,5	+ 0,3
78	32,2	32,3	+ 0,1

*) Als $Zn(NO_3)_2 . 6\ H_2O$.

Basentitration zeigt eine Nickelsalzlösung eigenartiges Verhalten: Gibt man zu einer Nickelsalzlösung Mineralsäure, so kann diese sehr genau gegen Bromkresolpurpur titriert werden. Fügt man aber einen Überschuß von Lauge zu und titriert dann mit Säure zurück, so wird die Lösung immer nur vorübergehend sauer und bald von selbst wieder alkalisch. Eine genaue Titration mit Säure ist also nicht möglich. Vielleicht beruht diese Erscheinung auf der Bildung basischer Nickelsalze, die bei Säurezusatz nur langsam in normale Salze übergeführt werden. Wird die Analysenprobe, wie es schon zur Vertreibung der Kohlensäure erforderlich ist, vor der Titration bei saurer Reaktion aufgekocht, dann ist eine Störung nicht zu beobachten. Die Genauigkeit, mit der Borbestimmungen neben Nickelsalzen möglich sind, zeigt Tabelle IV.

Tabelle IV.
Titration von Borsäure neben Nickel.

Gegeben NiO*) mg	Gegeben B_2O_3 mg	Gefunden B_2O_3 mg	Unterschied B_2O_3 mg
37	16,1	16,2	+ 0,1
37	32,2	32,3	+ 0,1
74	16,1	16,2	+ 0,1
74	32,2	32,4	+ 0,2
111	64,5	64,4	— 0,1

*) Als $NiCl_2 . 6\ H_2O$.

Orientierende Versuche haben gezeigt, daß auch die sonst erforderliche Abtrennung von Cadmium, Kobalt und Mangan bei Anwendung der neuen Arbeitsweise der Borsäuretitration nicht notwendig ist.

Borbestimmung nach Abtrennung von Kationen.

Bei Gegenwart von Aluminium, Eisen und Blei[1]) muß auch bei der neuen Borbestimmungsmethode eine Abtrennung dieser Ionen vorausgehen. Mit Erfolg wurde hierfür das bereits beschriebene Oxinverfahren[2]) verwendet. Natürlich können auch an sich nicht störende Ionen, wie $Ni^{\cdot\cdot}$-Ion oder $Zn^{\cdot\cdot}$-Ion, mit Oxin gefällt werden, etwa wenn die Oxinfällung wegen gleichzeitiger Gegenwart von Aluminium oder Eisen erforderlich ist. Entsprechende Versuche sind in den Tabellen V und VI zusammengestellt.

Tabelle V.

Titration von Borsäure nach Abtrennung verschiedener Metalle als Oxinate.

Gegeben	Gegeben B_2O_3 mg	Gefunden B_2O_3 mg	Unterschied B_2O_3 mg	
80 mg Fe_2O_3*) .	16,1	16,1	± 0	*) Als $FeCl_3.6H_2O$
120 „ Fe_2O_3 . .	32,2	32,0	— 0,2	
51 „ Al_2O_3**) .	16,1	16,2	+ 0,1	**) Als $AlCl_3.6H_2O$
76 „ Al_2O_3 . .	32,2	32,2	± 0	
222 „ PbO***) .	16,1	16,3	+ 0,2	***) Als $Pb(NO_3)_2$
333 „ PbO . . .	32,2	32,3	+ 0,1	
26 „ ZnO†) . .	32,2	32,1	— 0,1	†) Als $Zn(NO_3)_2.6H_2O$
78 „ ZnO . . .	64,5	64,1	— 0,4	
74 „ NiO††) .	16,1	16,1	± 0	††) Als $NiCl_2.6H_2O$
111 „ NiO . . .	32,2	32,2	± 0	

Tabelle VI.

Titration von Borsäure nach gemeinsamer Abtrennung mehrerer Metalle als Oxinate.

Gegeben						Gefunden	Unterschied
Al_2O_3 mg	Fe_2O_3 mg	ZnO mg	PbO mg	NiO mg	B_2O_3 mg	B_2O_3 mg	B_2O_3 mg
51	80	—	—	—	32,2	32,3	+ 0,1
—	80	—	—	74	32,2	32,2	± 0
51	—	52	—	—	32,2	32,1	— 0,1
—	—	52	223	—	32,2	32,3	+ 0,1
51	—	52	223	—	32,2	32,3	+ 0,1
51	80	52	223	74	32,2	32,3	+ 0,1

[1]) Ist nur Blei vorhanden, so kann es leicht als Sulfat abgeschieden werden (vgl. I. Mitteilung, S. 167). — [2]) Vgl. I. Mitteilung, S. 163.

Borbestimmung bei Gegenwart oder nach Abtrennung von Anionen, die nach dem alten Verfahren stören würden.

Schon die Gegenwart von Kohlensäure stört die Borsäuretitration. Bei Anwendung der neuen Arbeitsweise sind die entstehenden Fehler zwar nur klein, zur Erzielung scharfer Indikatorumschläge wird die Kohlensäure jedoch zweckmäßig durch einfaches Aufkochen der schwach sauren Lösung vertrieben[1]). Die Gegenwart schwacher organischer Säuren stört die Borbestimmung nach dem neuen Verfahren nicht, wenn deren Dissoziationskonstanten größer sind als 10^{-5} oder kleiner sind als 10^{-10} und wenn sie mit Borsäure keine Verbindung bilden. So konnte Borsäure neben Formiat, Acetat, Propionat, Benzoat und Phenol mit befriedigender Genauigkeit titriert werden[2]).

Borsäure neben Phosphorsäure.

α) Direkte Titration ohne Abtrennung der Phosphorsäure.

Das übliche Borsäurebestimmungsverfahren — Neutralisation gegen Methylrot, Aktivierung und Titration gegen Phenolphthalein — ist neben Phosphorsäure nicht ohne weiteres anwendbar, weil dabei die zweite Stufe der Phosphorsäure mit erfaßt wird.

I. M. Kolthoff[3]) hat ein Verfahren zur Bestimmung von Borsäure neben Phosphorsäure beschrieben. Er drängt durch Zugabe von Natriumcitrat die Säurewirkung der Borsäure zurück (Bildung von Monocitronensäureborat) und titriert die Phosphorsäure gegen Phenolphthalein. Nach Zugabe von viel Mannit titriert er hierauf die Borsäure ebenfalls gegen Phenolphthalein.

M. Levi und L. F. Gilbert[4]) haben aber gezeigt, daß dieses Verfahren ungenau ist. Neutralisiert und titriert man nach dem neuen Verfahren auf den p_H-Wert 5,8, so ist eine direkte, wenn auch nicht sehr genaue Bestimmung von Borsäure neben Phosphorsäure möglich. Noch besser ist in diesem Falle die Titration auf einen p_H-Wert von etwa 4,9[5]) (vgl. Tabelle VII, S. 177).

Bei größeren P_2O_5-Mengen stört die Tatsache, daß die Phosphorsäure ebenso wie die Arsensäure durch Invertzuckerzugabe eine geringe Aktivierung erfährt. Für P_2O_5-Mengen über 10 *mg* ist aus diesem Grund die Abscheidung als Silberphosphat zu empfehlen.

β) Fällung der Phosphorsäure als Silberphosphat.

Selbst aus schwach saurer Phosphatlösung fällt tertiäres Silberphosphat aus. Man kann in Gegenwart dieses Niederschlags die Bor-

[1]) E. Schulek und G. Vastagh, diese Ztschrft. 84, 167 (1931). — [2]) Störende organische Substanzen werden alkalisch verglüht. — [3]) Chem. Weekbl. 19, 449 (1922); vgl. diese Ztschrft. 77, 69 (1929). — [4]) Journ. Chem. Soc. London 1927, S. 2117; durch Chem. Zentrbl. 98, II, 2490 (1927). — [5]) Der p_H-Wert 4,9 entspricht einer rotorangen Farbe des Methylrots.

Tabelle VII.

Unmittelbare Titration von Borsäure neben Phosphorsäure.

Gegeben P_2O_5*) *mg*	Gegeben B_2O_3 *mg*	Gefunden B_2O_3 *mg*	Unterschied B_2O_3 *mg*	p_H-Wert
7,1	32,2	32,3	+ 0,1	4,9
14,2	32,2	32,5	+ 0,3	
7,1	32,2	32,5	+ 0,3	5,8
14,2	32,2	33,0	+ 0,8	

*) Gegeben als KH_2PO_4.

säure auf den p_H-Wert 5,8 neutralisieren und titrieren. Günstiger ist es jedoch, wenn man im Anschluß an die Ag_3PO_4-Fällung (zur Vervollständigung der Fällung muß gegen Bromkresolpurpur neutralisiert werden) filtriert. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen. Im Filtrat wird der Silberüberschuß mit Natriumchlorid gefällt. Ohne das Silberchlorid zu entfernen, titriert man dann die Borsäure. Auf diese Weise wurden die Ergebnisse der Tabelle VIII gewonnen.

Tabelle VIII.

Bestimmung der Boräure nach Abtrennung von Phosphorsäure.

Gegeben P_2O_5*) *mg*	Gegeben B_2O_3 *mg*	Gefunden B_2O_3 *mg*	Unterschied B_2O_3 *mg*
21	32,2	32,2	± 0
43	16,1	16,0	— 0,1
71	16,1	16,0	— 0,1
71	32,2	32,3	+ 0,1
71	64,5	64,3	— 0,2

*) Als KH_2PO_4 eingewogen.

Borsäure neben Arsen.

Die Aufgabe, Borsäure neben Arsenit und Arsenat zu bestimmen, findet man bei Glasanalysen. Gläser enthalten oft bis 1% Arsenoxyde. Wie schon F. Auerbach[1]) festgestellt hat, bildet arsenige Säure ähnlich wie die Borsäure eine stärkere komplexe Säure mit Mannit. Sie ist zwar nicht so stark, daß sie direkt titriert werden könnte, verbraucht aber immerhin eine beträchtliche Laugenmenge und stört so die Bestimmung der Borsäure bei Anwendung der alten Arbeitsweise.

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **37**, 353, 359 (1903).

Die Größe der dabei zu erwartenden Fehler zeigen die folgenden Versuche:

a) Gegeben: 32,2 *mg* B_2O_3 + 159 *mg* As_2O_3.
Gefunden: 35,2 *mg* „B_2O_3".

b) Gegeben: 32,2 *mg* B_2O_3 + 31,8 *mg* As_2O_3.
Gefunden: 32,6 *mg* „B_2O_3".

Einwandfreie Ergebnisse erhält man leicht nach der neuen Methode ohne besondere Vorsichtsmaßregeln (Tabelle IX).

Tabelle IX.
Titration von Borsäure neben Arsenit.

Gegeben As_2O_3*) *mg*	Gegeben B_2O_3 *mg*	Gefunden B_2O_3 *mg*	Unterschied B_2O_3 *mg*
159	0	0	± 0
159	16,1	16,2	+ 0,1
159	32,2	32,2	± 0
159	32,2	32,3	+ 0,1

*) Als As_2O_3 eingewogen.

Auch neben Arsenat läßt sich Borsäure nach der neuen Methode mit brauchbarer Genauigkeit bestimmen, wenn die As_2O_5-Menge 10 *mg* nicht übersteigt (Tabelle X).

Tabelle X.
Titration von Borsäure neben Arsenat.

Gegeben As_2O_5*) *mg*	Gegeben B_2O_3 *mg*	Gefunden B_2O_3 *mg*	Unterschied B_2O_3 *mg*
4,6	16,1	15,9	— 0,2
4,6	32,2	32,1	— 0,1
4,6	64,5	64,0	— 0,5
9,2	16,1	16,0	— 0,1
9,2	32,2	31,9	— 0,3

*) Als $Na_2HAsO_4 . 7\,H_2O$ eingewogen.

Borsäure neben Antimon III.

Zur Bestimmung von Borsäure neben Antimon geht man so vor, daß man zunächst durch Erhitzen der alkalischen Lösung das Antimontrioxydhydrat ausfällt. Danach wird die Lösung ganz schwach mit Salzsäure angesäuert[1]) und zur Vertreibung des Kohlendioxyds aufgekocht.

[1]) Die Lösung darf nur ganz schwach sauer sein. — Bei der Fällung mit Natriumoxinat fällt das Antimon zum Teil als Oxydhydrat und zum Teil als Oxinat. Über die Bestimmung von Antimon als Oxinat vgl. Th. I. Pirtea, diese Ztschrft. 118, 26 (1939/40).

Im Anschluß hieran erfolgt die Neutralisation der Mineralsäure und die Titration der Borsäure auf den p_H-Wert 5,8 (vgl. Tabelle XI).

Tabelle XI.
Bestimmung der Borsäure neben Antimon III.

Gegeben Sb_2O_3*) *mg*	Gegeben B_2O_3 *mg*	Gefunden B_2O_3 *mg*	Unterschied B_2O_3 *mg*
64	16,1	16,0	— 0,1
64	32,2	32,1	— 0,1
192	16,1	16,0	— 0,1
192	32,2	32,2	± 0
192	64,5	64,3	— 0,2

*) Als $SbCl_3$ eingewogen.

Borsäure neben Kieselsäure.

Bei Gegenwart von weniger als 50 *mg* SiO_2 kann die Borsäure ohne merkliche Störung durch Titration auf den p_H-Wert 5,8 bestimmt werden, vorausgesetzt, daß die Kieselsäure nicht durch Elektrolyte ausgeflockt wird. Man verfährt dabei so, daß man die alkalische Silicatlösung schnell mit einem Säureüberschuß versetzt. Dadurch wird das für die Ausflockung der Kieselsäure besonders günstige Gebiet um den p_H-Wert 8 schnell überschritten. In der klaren Lösung erfolgt danach die Borbestimmung nach der neuen Methode.

Größere Kieselsäuremengen sind abzutrennen. Diese Abtrennung kann als Bariumsilicofluorid erfolgen. Zweckmäßiger ist jedoch die Abscheidung als Kieselgel, die nun beschrieben werden soll.

Mit Ammoniumchlorid aus alkalischer Silicatlösung frisch gefälltes Kieselgel adsorbierte beim p_H-Wert 8,8 und bei verschiedener Borsäurekonzentration Bormengen, die der Adsorptionsisotherme von Freundlich gehorchten. Außerdem wurde festgestellt, daß die Adsorption stark von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration abhängt. So adsorbierte eine Kieselgelmenge, die 225 *mg* SiO_2 entsprach, in einem Volumen von 100 *ccm* von 129,0 *mg* B_2O_3 (als Borsäure gelöst) folgende Mengen:

beim p_H-Wert 9: 18,1 *mg* B_2O_3
„ „ 7: 12,5 „ „
„ „ 5: 7,0 „ „
„ „ 3: 1,3 „ „

Durch Auswaschen ließen sich die adsorbierten Mengen noch vermindern. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde folgendes Verfahren zur Abtrennung der Kieselsäure entwickelt:

Die alkalische Borat-Silicatlösung, deren Volumen 10—15 *ccm* nicht überschreiten soll, wird mit 3 *g* Ammoniumchlorid verrührt (Glasstab).

Dabei fällt die Kieselsäure als Gel aus. Nach 5 Min. wird mit 6 n-Salzsäure neutralisiert und mit weiteren 10 Tropfen angesäuert. Nun wird die Probe aufgekocht und 10 Min. auf das siedende Wasserbad gestellt. Das Gel wird an der Pumpe durch ein doppeltes Filter (Nr. 595 von Schleicher & Schüll) filtriert[1]) und mit heißer 0,01 n-Salzsäure gewaschen. Beim Auswaschen in der Kieselgelschicht entstehende Risse werden mit Hilfe eines Präparatenglases mit flachem Boden wieder zugestrichen. Das Filtrat wird neutralisiert und mit so viel Natronlauge versetzt, daß die Lösung auch bei vollständiger Verflüchtigung des Ammoniaks alkalisch bleibt. Zur Vermeidung des Glasangriffs werden 5 *ccm* m-Magnesiumchloridlösung zugegeben, dann wird auf etwa 30 *ccm* eingeengt. Nach dem Vertreiben der Kohlensäure durch Aufkochen der angesäuerten Lösung wird die Mineralsäure neutralisiert und die Borsäure auf den p_H-Wert 5,8 titriert. Bei dieser Arbeitsweise sind die vom Kieselgel zurückgehaltenen Bormengen nur sehr gering (vgl. Tabelle XII).

Tabelle XII.

Bestimmung der Borsäure nach Abtrennung von Kieselgel.

Gegeben SiO_2*) *mg*	Gegeben B_2O_3 *mg*	Gefunden B_2O_3 *mg*	Unterschied B_2O_3 *mg*
225	64,5	64,2	— 0,3
315	16,1	16,2	+ 0,1
315	32,2	32,2	± 0
450	64,5	64,1	— 0,4
450	70,8	70,6	— 0,2

*) Gegeben als Kaliumsilicatlösung.

Anwendung der beschriebenen Arbeitsweisen bei der Lösung praktischer Aufgaben.

Borsäurebestimmung in Nickelbädern.

Die Tatsache, daß das neue Borsäurebestimmungsverfahren auch neben Ammoniumsalzen (vgl. S. 173) und neben Nickelsalzen (vgl. S. 173) ohne Vortrennung genaue Ergebnisse liefert, ist für die Borbestimmung in Nickelbädern von Bedeutung. Versuche zeigten, daß durch einfache Titration ohne Berücksichtigung der Nickel- und Ammoniumsalze eine schnelle und genaue Borbestimmung möglich ist. Die in der folgenden Zusammenstellung mitgeteilten Mischungsverhältnisse sind tatsächlich in der Praxis in Gebrauch[2]).

[1]) Eine zweckmäßige Ausführung der Filtration wurde in der I. Mitteilung, diese Ztschrft. **121**, 165, Anm. 1 (1941), beschrieben. — [2]) Vgl. z. B. F. Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 5, S. 486 (1930).

a) Gegeben: 40 *mg* $NiSO_4 . 7 H_2O$ + 20 *mg* $(NH_4)_2SO_4$
+ 25 *ccm* H_2O + 57,3 *mg* H_3BO_3.
Gefunden: 57,0 *mg* H_3BO_3.

b) Gegeben: 40 *mg* $NiSO_4 . 7 H_2O$ + 20 *mg* $(NH_4)_2SO_4$
+ 25 *ccm* H_2O + 28,6 *mg* H_3BO_3.
Gefunden: 28,5 *mg* H_3BO_3.

c) Gegeben: 60 *mg* $NiSO_4 . 7 H_2O$ + 30 *mg* $(NH_4)_2SO_4$
+ 30 *mg* NH_4Cl + 25 *ccm* H_2O + 57,3 *mg* H_3BO_3.
Gefunden: 57,0 *mg* H_3BO_3.

d) Gegeben: 250 *mg* $NiSO_4 . 7 H_2O$ + 30 *mg* $NiCl_2 . 6 H_2O$
+ 25 *ccm* H_2O + 28,6 *mg* H_3BO_3.
Gefunden: 28,6 *mg* H_3BO_3.

Borsäurebestimmung in Silicaten.

Durch Verbindung der einzelnen Methoden läßt sich ein recht genaues und schnell ausführbares Verfahren zur Bestimmung von Borsäure in Silicaten zusammenstellen. Die folgende Vorschrift beruht auf der Abtrennung der Kieselsäure mit Ammoniumchlorid als Kieselgel und der nachfolgenden Entfernung der Schwermetalle als Oxinate. Die Titration der Borsäure geschieht nach Aktivierung mit Invertzucker gegen Bromkresolpurpur. Da die Arbeitsweise praktische Bedeutung hat, soll sie hier näher beschrieben werden: 0,3—0,5 *g* des feingepulverten Silicats werden mit 2,5 *g* Kaliumcarbonat (wasserfrei, zur Analyse) vermengt[1]) und im bedeckten Platintiegel 10 Min. über der vollen Flamme eines Teclubrenners geschmolzen. Nach dem Erkalten werden 2—3 *ccm* Wasser zugegeben. Dann wird auf dem Wasserbad erwärmt. Lösung und Schmelzkuchen werden in ein kleines Becherglas gebracht. Der Platintiegel wird mit Wasser ausgespült, so daß das Flüssigkeitsvolumen nicht mehr als 10 *ccm* beträgt. Dann wird erwärmt, bis die Schmelze vollkommen zersetzt ist. Nach dem Abkühlen erfolgt die Abscheidung der Kieselsäure nach der auf S. 179 gegebenen Vorschrift.

Enthält das Silicat keine störenden Metalle, dann erfolgt die Weiterverarbeitung des Filtrats der Kieselsäurefällung genau so, wie es bereits bei der Abtrennung der Kieselsäure beschrieben worden ist.

Enthält das saure Filtrat der Kieselsäurefällung als störendes Kation nur Blei, so wird dieses durch Zugabe von Natriumsulfat als Bleisulfat gefällt und abfiltriert. Nach dem Einengen des Filtrats erfolgt die Borbestimmung.

Muß wegen Gegenwart noch anderer störender Metalle wie Aluminium oder Eisen Fällung mit Natriumoxinat[2]) erfolgen, dann wird

[1]) Bei Gegenwart von Blei werden noch 200 *mg* KNO_3 zugefügt. — [2]) Fällung aus schwach saurer oder neutraler Lösung mit Natriumoxinat siehe I. Mitteilung, diese Ztschrft. **121**, 163 (1941).

auch etwa vorhandenes Blei mit als Oxinat gefällt. Das angesäuerte Filtrat der Oxinatfällung wird mit 0,5 *g* Tierkohle behandelt[1]), eingeengt[2]) und sauer aufgekocht. Danach erfolgt die Neutralisation der Mineralsäure und die Borsäuretitration auf den p_H-Wert 5,8.

Tabelle XIII.
Modellanalysen zur Borbestimmung in Silicaten.

Gegeben										Gefunden	Unterschied
SiO_2 *mg*	Fe_2O_3 *mg*	Al_2O_3 *mg*	PbO *mg*	ZnO *mg*	CaO *mg*	BaO *mg*	Sb_2O_3 *mg*	As_2O_3 *mg*	B_2O_3 *mg*	B_2O_3 *mg*	B_2O_3 *mg*
450	—	—	558	—	—	—	—	—	70,8	70,4	— 0,4
270	—	—	222	—	56	—	—	—	16,1	16,3	+ 0,2
270	—	25,5	—	26	—	—	—	—	32,2	32,0	— 0,2
270	—	25,5	111	—	—	—	—	15,9	32,2	32,1	— 0,1
270	—	25,5	—	26	—	77	51	15,9	70,8	70,8	± 0
225	80	51	—	—	—	—	—	—	32,2	32,2	± 0
225	40	25,5	111	26	—	—	—	—	32,2	32,2	± 0
225	—	—	111	26	56	77	—	—	16,1	16,1	± 0
450	—	—	222	—	—	—	51	15,9	70,8	70,6	— 0,2

Tabelle XIV.
Borfreie Gläser + eingewogene Mengen Borax.

Glasart	Silicat-Einwage *g*	Zusätzlich *)		Gefunden		
		B_2O_3 *mg*	B_2O_3 %	B_2O_3 *mg*	Unterschied B_2O_3 *mg*	B_2O_3 %
Quarz	0,300	35,05	10,47	35,13	+ 0,08	10,48
Ba-Zn-K-Silicat mit wenig Na, Pb, As	0,400	38,16	8,71	37,68	— 0,48**)	8,60
	0,500	18,48	3,56	18,21	— 0,27	3,51
	0,300	40,39	11,87	40,22	— 0,17	11,82
K-Ca-Silicat mit wenig Na, As und 0,08 % B_2O_3	0,400	33,85	7,81 (7,89)	34,28	(+ 0,11)	7,90
	0,400	16,10	3,87 (3,95)	16,56	(+ 0,14)	3,98
Na-Zn-Silicat mit wenig As	0,400	15,77	3,79	15,18	— 0,59	3,65
	0,400	34,83	8,01	34,89	+ 0,06	8,02
Pb-Na-K-Silicat mit wenig As	0,400	35,27	8,10	35,01	— 0,26	8,04
	0,400	12,49	3,03	12,76	+ 0,27	3,09

*) Als analysenreiner Borax ($Na_2B_4O_7.10\,H_2O$) eingewogen.
**) Etwas Substanz verspritzt.

Modellanalysen mit synthetischen Gemischen gelöster Stoffe sind in der Tabelle XIII zusammengestellt. Dabei wurden die Kationen (als

[1]) Siehe I. Mitteilung, diese Ztschrft. **121**, 165 (1941). — [2]) Vgl. S. 172 u. 180.

$AlCl_3$, $Pb(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $FeCl_3$, $SbCl_3$, As_2O_3) und die Borsäurelösung zusammengegeben und mit 1 *g* Kaliumcarbonat versetzt. Hierauf erfolgte erst die Zugabe von SiO_2 als $K_2SiO_3 \cdot 1\,H_2O$. Durch Einhalten der genannten Reihenfolge bei der Mischung wurde die Ausfällung der Metalle als Silicate vermieden. Die Gemische entsprachen so in ihrer Beschaffenheit etwa dem Zustand, in dem ein mit Kaliumcarbonat aufgeschlossenes Silicat nach dem Auflösen der Schmelze in Wasser vorliegen würde. Aus den so vorbereiteten Mischungen wurden zuerst die Kieselsäure und dann die Metalle in der bereits beschriebenen Weise abgetrennt.

Weitere Modellanalysen, bei denen borfreie Gläser mit einer eingewogenen Menge Borax versetzt und nach der gegebenen Vorschrift aufgeschlossen und analysiert wurden, enthält die Tabelle XIV.

Die Tabellen XIII und XIV beweisen, daß mit Hilfe des beschriebenen einfachen Verfahrens auch die bisher schwierige Borbestimmung in Silicaten mit befriedigender Genauigkeit möglich ist.

Zusammenfassung.

1. Eine neue Arbeitsweise zur maßanalytischen Borbestimmung wurde beschrieben. Sie ermöglicht die Bestimmung der Borsäure ohne Vortrennung neben Zink-, Nickel-, Cadmium-, Kobalt-, Mangan- und Ammoniumsalzen sowie neben arseniger Säure und kleineren Mengen Kieselsäure, Phosphorsäure und Arsensäure.

2. Die Abtrennung störender Metalle erfolgt durch Ausfällung als Oxinverbindungen nach einer Sondervorschrift (siehe I. Mitteilung).

3. Größere Kieselsäuremengen sind leicht ohne Borverlust als Kieselsäuregel zu entfernen, wenn bestimmte Bedingungen eingehalten werden.

4. Arbeitsvorschriften zur Borbestimmung in Nickelbädern und in Silicaten wurden mitgeteilt.

Jena, den 5. Dezember 1940.

Chemisches Laboratorium der Universität.

Über die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen II.[1])

Von

A. Schleicher, Aachen.

[Eingegangen am 30. November 1940].

Die Empfindlichkeit der Messung.

In der ersten Mitteilung[1]) ist gezeigt worden, daß die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen eine Funktion des Volumens, der erfaßten Masse und der Intensität der auftretenden Erscheinung ist. Der einfache

[1]) I. Mitteilung: Diese Ztschrft. **121**, 86 (1941).

mathematische Ausdruck dafür lautet: E, die Empfindlichkeit, ist gleich v, dem Volumen, dividiert durch γ, die erfaßte Menge, also $E = v/\gamma$. Im Grenzfall der geringsten beobachteten Intensität, I_{min}, ist die „Nachweisempfindlichkeit" $E_N = v/\gamma_{min}$ bzw. $= v_{max}/\gamma$. .

Rückt man vom Grenzfall aufwärts zu größeren erfaßbaren Mengen, so steigt die Intensität der beobachteten Erscheinung an. Dementsprechend sinkt die Empfindlichkeit zu kleineren Werten ab, wenn, wie hier vorausgesetzt werden mag, das Volumen konstant gehalten wird. Mit dem Herausrücken aus dem Grenzfall geht die Empfindlichkeit der Beobachtung in diejenige der Messung über, und es läßt sich zeigen, daß die Präzision oder „Genauigkeit" der Messung, E_M, von der Empfindlichkeit der Beobachtung abhängig ist. Da die Steigerung der erfaßbaren Menge für analytische Belange bis zur Größenordnung des Gramms und höher getrieben werden kann, möge an Stelle des Zeichens γ dasjenige des Gramms, *g*, gesetzt werden. Alsdann ist $E_M = v/g$.

Beispiele.

Aus der Reihe der Beispiele, die hier zur Erläuterung und Erhärtung der Formel angeführt werden können, mögen zunächst diejenigen herausgegriffen werden, welche nur eine geringe Steigerung von γ umfassen, nämlich diejenigen der colorimetrischen und der nephelometrischen Methoden.

In ihrer einfachsten Ausführung bestehen diese im Vergleich zweier Lösungen, von denen die eine den Standard in Form einer nach dem Volumen veränderlichen, aber nach der Konzentration bekannten Größe darstellt, während die andere in ihrer Konzentration unbekannt ist. Bezeichnen im folgenden die beiden Indizes 1 und 2 die Größen der beiden Lösungen, so ist $I_1 = c_1 = g_1/v_1$ und $I_2 = c_2 = g_2/v_2$, und es verhält sich $c_1/c_2 = g_1 \cdot v_2/v_1 \cdot g_2$. Sind in den Meßzylindern die Querschnitte q gleich, so ist $v_1 = q \cdot d_1$ und $v_2 = q \cdot d_2$, worin d das Symbol für die Schichthöhe bildet. Somit ist:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{g_1 \cdot d_2}{g_2 \cdot d_1}.$$

Im Falle der Intensitätsgleichheit sind g_1 und g_2 einander gleich, wie auch bei gleichen Konzentrationen die Volumina gleich sind, und somit gilt:

$$c_1 \cdot d_1 = c_2 \cdot d_2,$$

d. h. die Konzentrationen verhalten sich umgekehrt proportional den Schichthöhen (Lambert-Beersches Gesetz).

Wachsen nun die Substanzmengen zu größeren Werten an, so wächst in gleichem Maße auch die Intensität, und zwar schließlich so stark, daß geringe Unterschiede derselben nicht mehr genau genug festgestellt werden können. Dann aber kann an Stelle der Intensität die Menge

selbst bestimmt werden, und es tritt die Waage an die Stelle des Colorimeters. Diese einfachsten analytischen Methoden der Gravimetrie sind auch deshalb die naheliegendsten, weil sie der Fragestellung nach der Konzentration bzw. dem Prozentgehalt eines Bestandteils in einer festen Substanz unmittelbar entsprechen. Daß die Wägung aber wiederum nur durch den Vergleich mit bekannten Größen, den Gewichten, erfolgt, ist in diesem Zusammenhang von Interesse.

Gleichwohl wird bei ihrer Anwendung kaum jemals die chemische Reaktion und ihre Empfindlichkeit umgangen, denn einmal spielt sich noch heute die Mehrzahl der chemisch-analytischen Reaktionen in wäßriger Lösung ab und zum andern laufen sie alle zu einem Ende, dessen genaue Feststellung von größter Wichtigkeit ist.

Schon die Wägung selbst entspricht der Forderung, daß ihre Genauigkeit um so größer sein muß, je kleiner die zu erfassende Menge ist. Das ist von den Empfindlichkeitsunterschieden der gewöhnlichen Analysenwaagen und der Mikrowaagen her bekannt. Aber auch die Endpunktsbestimmung muß um so genauer erfolgen, je weniger Substanz vorliegt, je kleinere Mengen noch sicher erfaßt werden müssen.

Wohl gibt es Methoden, bei denen der Überschuß an Fällungsmittel ein sicheres Erreichen des Endpunktes gewährleistet, aber sie bilden durchaus nicht die Regel; bei vielen anderen und vor allen Dingen bei den titrimetrischen Methoden ist die Endpunktsbestimmung ein ganz wesentliches Moment für die Genauigkeit der Methode. Jede Titration schließt die Beobachtung zweier Größen ein, und zwar einmal die der Anzahl Kubikzentimeter an verbrauchter Reagenslösung und zum anderen die der Indikation. Für beide Fälle aber verlangen kleinere Substanzmengen eine größere Empfindlichkeit, wie dies neuerdings J. Mika in seinem Buch „Die exakten Methoden der Mikroanalyse“[1]) betont. Gegenüber den Makrobestimmungen kommt dies einmal in der Anwendung der Mikrobürette zum Ausdruck, zum anderen lehrt es die Anwendung der chemischen und der physikalischen Indikatoren.

Das klassische Beispiel für diese ist doch wohl die Stärkelösung, die am Ende einer jodometrischen Titration zugegeben wird, wie die Ablesebrille vor das Auge gesetzt wird, die es gestattet, den Endpunkt noch präziser zu erkennen als ohne sie. Hierhin gehören ferner die Farbindikatoren bei den acidimetrischen und alkalimetrischen Titrationen. Die hier zugrundeliegende Reaktion $H^{\cdot} + OH' = H_2O$ ist eine durchaus unempfindliche; sie ist es auch dann, wenn man den thermischen Effekt heranzieht. Erst durch den Zusatz der Indikatoren, durch die Beobachtung der Potentiale oder der Leitfähigkeitswerte wird sie empfindlich. Und gerade am Gebrauch dieser Hilfsmittel kann man die Abhängigkeit

[1]) Die chemische Analyse, Bd. 42 (1939).

der Genauigkeit — im Sinne von Präzision — der Bestimmung von der Größe der absolut erfaßbaren Menge studieren.

Es ist hier nicht der Ort, dies im einzelnen auszuführen, vielmehr kann hier nur kurz auf folgendes verwiesen werden. Zur Titration von starken Säuren normaler oder zehntelnormaler Konzentration kann man sich verschiedener Indikatoren bedienen, deren Intervalle etwa im Bereich von $p_H = 3$ bis 11 liegen, denn es findet in jedem Falle mit genügender Genauigkeit ein mehr oder weniger plötzlicher Farbwechsel statt. Elektrometrisch durchläuft das Potential einen Sprung, der leicht festzustellen ist, und konduktometrisch zeigt die graphische Darstellung einen spitzen Winkel mit deutlich erkennbarem Knick. Je schwächer aber die Säure, je geringer ihre Konzentration, also je geringer die Wasserstoff-Ionen-Konzentration ist, um so schwieriger wird die Endpunktsanzeige. Colorimetrisch genügt es nicht, einen Farbwechsel zu beobachten, da er nur sehr langsam eintritt, vielmehr muß man auf einen bestimmten Farbton, elektrometrisch auf einen bestimmten Potentialwert, den des Titrierexponenten, titrieren, und graphisch weiten sich bei der konduktometrischen Bestimmung die Winkel und verflachen die Knickpunkte.

Immer wieder kann man dabei feststellen, daß in schwierigen Fällen eine Vergleichsmöglichkeit herangezogen wird, sei es daß man z. B. den zu erreichenden Farbton in Form einer synthetischen Lösung neben die Versuchslösung stellt, sei es, daß man das zu erreichende Potential durch Begrenzung oder Gegenschaltung festhält.

Es ließen sich noch viele andere Beispiele anführen und es ließe sich auf viele apparative Maßnahmen verweisen, die alle zeigen, daß mit der Verringerung der Konzentration wie auch der Absolutmenge der zu bestimmenden Substanz die Empfindlichkeit der Beobachtung gesteigert werden muß, um zu gleichwertigen Aussagen zu gelangen.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß sich die Formel für die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen auch auf Mengen ausdehnen läßt, die größer sind als der Grenzwert. Die Empfindlichkeit der Beobachtung geht alsdann über in die der Messung bzw. in ihre Präzision oder Genauigkeit.

Zur Unterscheidung von der „Nachweisempfindlichkeit" E_N sei die Genauigkeit der Messung mit E_M bezeichnet; da die zu bestimmenden Mengen bis zur Größenordnung des Gramms ansteigen, lautet die Formel nunmehr: $E_M = v/g$.

An einigen Beispielen aus den Methoden der colorimetrischen und nephelometrischen, der gravimetrischen und titrimetrischen Bestimmungen wird die Rolle der Formel erläutert.

Aachen, 26. November 1940.

Über die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen III.[1])

Von

A. Schleicher, Aachen.

[Eingegangen am 30. November 1940.]

Die Bestimmungsempfindlichkeit.

In den beiden ersten Mitteilungen[1]) ist gezeigt worden, daß die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen eine veränderliche Größe und von dem Volumen der Flüssigkeit wie auch von der Menge der färbenden oder trübenden Substanz abhängig ist. Sie ist ein Ausdruck für das Maß an Beobachtung, für die Präzision oder Genauigkeit der Messung, die aufzuwenden ist, um einen gewissen Grenzwert der zu beobachtenden Intensität zu erkennen.

Gemäß $E = v/\gamma$ bzw. $= v/g$ wächst bei einem konstant gehaltenen Volumen die Empfindlichkeit, je kleiner γ bzw. g ist, um beim Minimalwert ein Maximum zu erreichen, das als die „Nachweisempfindlichkeit" bezeichnet wird.

Die Steigerung der durch eine Reaktion zu erfassenden Substanzmenge, wie sie schon in der II. Mitteilung[1]) behandelt worden ist, führt schließlich zu einem Grenzwert, der ein Minimum bildet, und damit zu einem neuen, bisher noch nicht beachteten Charakteristikum für die Reaktionen der quantitativen Bestimmung.

Bei der Steigerung der Intensität von Färbungen und Trübungen ist deren Maximum dadurch gegeben, daß ein geringer Zuwachs an Intensität durch das Auge nicht mehr mit Sicherheit erkannt oder unterschieden werden kann. Aber auch in denjenigen Fällen, in denen man die Intensitätsmessung durch die Wägung der ausgeschiedenen Substanzmengen ersetzt, also bei den gravimetrischen Methoden, gilt ein solcher Grenzwert. Man kann auch die einfache Makrowaage nicht ohne Einbuße an Empfindlichkeit mit wachsenden Mengen belasten.

Ist in diesen Fällen der Grenzwert durch ein Maximum an beobachtbaren Stoffmengen gegeben, so ist es in anderen Fällen der analytischen Praxis ein Minimum. Es sind dies im wesentlichen die titrimetrischen Methoden, bei denen der Reaktionsendpunkt an einem Minimum der noch nicht umgesetzten Substanz mit Hilfe eines Indikators oder einer physikalischen Indikation erkannt wird. Da aber nach dem Massenwirkungsgesetz die Konzentrationen an umgesetzten und nicht umgesetzten Bestandteilen in einem reziproken Verhältnis zueinander stehen, entspricht ein Minimum an letzteren einem Maximum an ersteren.

[1]) I. Mitteilung: Diese Ztschrft. **121**, 86 (1941); II. Mitteilung: Diese Ztschrft. **121**, 183 (1941).

Es führt also auch hier der Quotient v/g zu einem Minimalwert der Empfindlichkeit.

Das Neue an der hier aufgestellten Charakteristik für den „quantitativen" Verlauf einer Reaktion ist die formelmäßige Beziehung zum Volumen. Dem scheint zunächst der Ausdruck v/g zu widersprechen, da er als der reziproke Wert der Konzentration die Verdünnung bzw. Löslichkeit bezeichnet. Es ist aber bekannt, daß die Vollständigkeit einer Reaktion im analytischen Sinne nicht einfach durch die Löslichkeit des zu bestimmenden Bestandteils in irgendeiner seiner Fällungsformen gegeben ist. Das Studium der Bestimmungsmethoden der Elemente, das jetzt durch die Sammlung im „Handbuch der analytischen Chemie"[1]) wesentlich erleichtert wird, lehrt, daß die Löslichkeit allein nicht ausschlaggebend ist, aber es zeigt doch, daß das Fällungsvolumen und die in ihm zu erfassende Menge bei der Bearbeitung neuer Methoden oder der Verbesserung alter wohl berücksichtigt werden. Es zeigt ferner, daß bei der Anwendung alter Bestimmungsformen auf kleine Substanzmengen das Volumen ebenfalls vermindert werden kann, daß aber auch beim Gebrauch neuerer, insbesondere organischer Fällungsmittel, die zu Verbindungen von noch geringerer Löslichkeit führen, das Flüssigkeitsvolumen auch größer sein darf.

Bedenkt man ferner die Rolle, die ein Überschuß an Fällungsmittel für die quantitative Abscheidung spielt, welchen Einfluß Begleitstoffe, die den zu bestimmenden Bestandteilen schon ursprünglich beigesellt sind, oder andere vom Auflösungsvorgang herrührende oder weitere zur Verhinderung anderer Fällungsvorgänge absichtlich zugesetzte ausüben, so wird man verstehen, daß die Löslichkeit der Fällungsform allein die Vollständigkeit der Fällung nicht bestimmt. Man wird somit erkennen, daß eben in dem Minimalwert der Empfindlichkeit v/g ein Ausdruck gegeben ist, der ein Charakteristikum für die betreffende Reaktion und das durch sie zu bestimmende Element darstellt.

Bezeichnet man diesen Wert der Empfindlichkeit als die quantitative bzw. als die Bestimmungsempfindlichkeit und gibt man ihr das Zeichen E_B, so wäre logischerweise diese Empfindlichkeit um so größer, je kleiner die Quotienten v/g sind. Damit aber würde man dieselbe Inkonsequenz begehen, wie man sie bisher bezüglich der Reaktionsempfindlichkeit begangen hat, und deren Richtigstellung der Zweck der Ausführungen des ersten Artikels dieser Betrachtungen gewesen ist. Es ist somit richtiger und auch sachlich begründet, die Bestimmungsempfindlichkeit als eine Konzentrationsgröße zu behandeln und ihr die Formel $E_B = g_{max}/v$ bzw.

---

[1]) Herausgegeben von R. Fresenius und G. Jander. Erschienen sind bisher vom dritten Teil die Bände Ia und IIa. Verlag von Julius Springer, Berlin 1940.

g/v_{min} zu geben. Danach ist die Bestimmungsempfindlichkeit das Mengenmaximum des Volumens bzw. die Menge des Volumenminimums.

Mit diesem Grenzwert der Empfindlichkeit ist nun eine Größe gefunden worden, die praktisch in jeder Methode der quantitativen Bestimmungen enthalten ist und sein muß. Wenn man sie bisher noch sehr wenig oder gar nicht herausgestellt hat, so liegt dies einmal in dem rein empirischen Charakter aller bisher erarbeiteten Methoden und zum anderen in dem Umstand, daß alle diese Methoden aus rein praktischen Gründen in ihren Angaben sowohl der zu erfassenden Menge als auch dem Flüssigkeitsvolumen einen gewissen Spielraum lassen müssen. Demgegenüber bezeichnet die Bestimmungsempfindlichkeit das Optimum an Menge und Volumen für ein durch Beschreibung genau festgelegtes Verfahren einer quantitativen Bestimmung. Von diesem Optimum ausgehend läßt sich feststellen, welche Veränderungen nach Menge und Volumen zulässig sind, ohne daß die Empfindlichkeit der Messung geändert wird und damit die gewünschte Genauigkeit erhalten bleibt.

Was also für die Bestimmung der Empfindlichkeit, also der Nachweisempfindlichkeit, gilt, nämlich die von Z. Karaoglanov[1]) betonte genaue Festlegung der Reaktionsbedingungen und ihre peinliche Einhaltung, kommt ebenso auch für die Bestimmungsempfindlichkeit und damit für die quantitativen Bestimmungen schlechtweg in Betracht.

Um beide noch einmal scharf gegeneinander abzugrenzen, stellt also die Nachweisempfindlichkeit das Optimum der Verdünnung dar, bei der eine durch genaue Beschreibung festgelegte Reaktion das Vorkommen oder Auftreten eines Elementes festzustellen gestattet. Die Bestimmungsempfindlichkeit dagegen ist die optimale Konzentration, bei der ein Element durch eine durch genaue Beschreibung festgelegte Reaktion quantitativ ermittelt werden kann.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die logische Weiterentwicklung des schon früher gebrachten Begriffes der Empfindlichkeit zu einem Minimum der Verdünnung bzw. Maximum der Konzentration führt, das in naher Beziehung zu ihrer Vollständigkeit steht. Die Bestimmungsempfindlichkeit mit dem Zeichen E_B ist gleich g_{max}/v bzw. g/v_{min}, sie ist das Mengenmaximum des Volumens bzw. die Menge des Volumenminimums einer durch Beschreibung genau festgelegten Reaktion.

Aachen, 26. November 1940.

[1]) Diese Ztschrft. **114**, 81 (1938), **115**, 305 (1938/39) und **119**, 16 (1940).

Empfindlichkeit chemischer Reaktionen.

IV. Teil:

Reaktionen von organischen Verbindungen[1]).

Von

Z. Karaoglanov.

[Eingegangen am 11. Oktober 1940.]

C. Aromatische Verbindungen.

I. Reaktionen des Phenols, C_6H_5OH.

In Tabelle XV (siehe S. 191) sind die Ergebnisse der untersuchten Reaktionen des Phenols zusammengestellt. Diese Angaben bedürfen folgender Erläuterungen:

1. Reaktion mit Bromwasser. Für diese und für die nachfolgenden Untersuchungen habe ich ein bei Zimmertemperatur gesättigtes Bromwasser verwendet. Die Reaktion verläuft bekanntlich nach der Gleichung:

$$C_6H_5OH + 3\,Br_2 \longrightarrow C_6H_2Br_3OH + 3\,HBr.$$

Bei größerer Einwirkungsdauer entsteht wahrscheinlich auch die Verbindung $C_6H_2Br_4O$. Die Reaktionsempfindlichkeit ist 1 : 50000[2]).

Die Reaktion zwischen Phenol und Bromwasser zeigt manche Besonderheiten, die aus folgendem klar werden: Bei den einzelnen Versuchsreihen folgten die Proben so, daß die erste Probe 5 *ccm* C_6H_5OH I, die zweite 1 *ccm* C_6H_5OH I, die dritte 1 *ccm* C_6H_5OH II, die vierte 1 *ccm* C_6H_5OH III usw. enthielt. Ferner wurden, wie aus Tabelle XV ersichtlich, die verschiedenen Versuchsreihen unter Zusatz von verschiedenen Mengen Bromwasser ausgeführt. Es zeigte sich, daß der Niederschlag von der ersten Probe der zweiten Versuchsreihe größer war als die Niederschläge der ersten Proben der ersten und der dritten Versuchsreihe; derselbe Niederschlag war aber kleiner als die Niederschläge der zweiten und der dritten Probe derselben Versuchsreihe. Es bildete sich fernerhin in der ersten Probe der dritten Versuchsreihe eine weiße krystallinische Fällung, die beim Stehen in eine ölige Flüssigkeit verwandelt wurde. Schließlich war in der ersten Probe der ersten Versuchsreihe der Niederschlag bedeutend geringer als in der zweiten und dritten Probe derselben Versuchsreihe.

Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist mäßig. Sie ist fast unabhängig von der Versuchsdauer, obwohl es sich um eine Fällungsreaktion handelt. Die Farbe des Broms hindert die Erreichung einer größeren

[1]) Fortsetzung der in diesem Band auf S. 92 beginnenden Abhandlung. — [2]) H. Meyer, Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen, S. 231 (1933); L. Rosenthaler, Der Nachweis organischer Verbindungen. Die chemische Analyse. XIX/XX. 2. Aufl., S. 245 (1923).

Tabelle XV. Reaktionen des Phenols.

Die Stammlösung (C_6H_5OH I) enthielt 0,05 *g* C_6H_5OH in 1 *ccm*.

Nr.	Phenollösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	Volumen und Konzentration des Reagenses. Versuchsdauer. Temperatur	Empfindlichkeit der Reaktion: in γ für 10 *ccm*	Empfindlichkeit der Reaktion: 1 *g* C_6H_5OH kann nachgewiesen werden in einer Lösung von *ccm*
1	2,5 *ccm* C_6H_5OH-Lösung IV	7	0,5 *ccm* Bromwasser	125	80 000
2	2 „ „ IV	7	1 „ „	100	100 000
3	1,5 „ „ IV	3,5	5 „ „	75	133 333
4	2,5 *ccm* C_6H_5OH-Lösung V	5	1 *ccm* 0,1 n-J-Lsg. + 1 *ccm* 0,1 n-Na_2CO_3-Lsg. + 0,5 *ccm* 3 n-H_2SO_4	12,5	800 000
5	3 „ „ V	3,5	1 „ „ + 2 „ „ + 0,5 „ „	15	666 660
6	6 „ „ V	0,5	2 „ „ + 1 „ „ + 0,5 „ „	30	333 330
7	8 „ „ V	0	1 „ „ + 1 „ „ + 0,1 „ „	40	250 000
8	1 „ „ IV	6	1 „ „ + 1 „ n-KOH-Lösung + 1 „ „	50	200 000
9	3 „ „ V	4,9	1 „ „ + 0,1 „ „ + 1 „ „	15	666 660
10	7 *ccm* C_6H_5OH-Lösung III	2,9	0,1 *ccm* $FeCl_3$-Lösung	3 500	2 857
11	1 „ „ II	8,5	0,5 „ „	5 000	2 000
12	1 „ „ II	6	3 „ „	5 000	2 000
13	1 „ „ I	7,5	0,5 „ „ + 1 *ccm* n-Salzsäure	50 000	200
14	5 „ „ II	1	3 „ „ + 1 „ „	25 000	400
15	1 *ccm* C_6H_5OH-Lösung III	4	5 Tropfen HCHO-Lösung + 5 *ccm* konz. H_2SO_4. Geschichtet	500	20 000
16	5 „ „ IV	0	5 „ „ + 5 „ „ „ Vermischt	250	40 000
17	1 „ „ III	7	5 „ „ + 2 „ „ „ Geschichtet	500	20 000
18	1 „ „ I	7	5 „ „ + 2 „ „ „ Vermischt	50 000	200
19	1 „ „ III	7	1 „ „ + 2 „ „ „ Geschichtet	500	20 000
20	1 „ „ I	7	1 „ „ + 2 „ „ „ Vermischt	50 000	200
21	5 „ „ IV	0	10 „ „ + 5 „ „ „ Geschichtet	250	40 000
22	3 „ „ IV	2	10 „ „ + 5 „ „ „ Vermischt	150	66 667
23	5 *ccm* C_6H_5OH-Lösung IV	4,5	0,5 *ccm* 5 n Salpetersäure. Beim Erhitzen	250	40 000
24	5 „ „ IV	4	1 „ „ „ „	250	40 000
25	5 „ „ IV	0	5 „ „ „ „	250	40 000
26	5 „ „ IV	3	2 „ „ Bei gewöhnlicher Temperatur	250	40 000
27	5 *ccm* C_6H_5OH-Lösung IV	5	Nach dem Geruch	250	40 000

Empfindlichkeit, jedoch steigt die Reaktionsempfindlichkeit mit der Zunahme der Reagensmenge.

2. Reaktion mit Jod. Die Angaben über die Ausführungsweise dieser Reaktion sind widersprechend. Nach L. Rosenthaler[1]) erzeugt Jod bei Gegenwart von Carbonaten oder Hydroxyden der Alkalien einen sehr schwer löslichen Niederschlag von Tetrajoddiphenylendioxyd ($C_6H_2J_2O_2$). Die Empfindlichkeit dieser Reaktion beträgt 1:250000. Meine Versuche nach dieser Ausführungsweise wurden mit 0,1 n-Jodlösung und n-Kaliumhydroxydlösung ausgeführt. Es ergab sich, daß unter diesen Versuchsbedingungen keine charakteristischen Erscheinungen eintreten, und zwar gleichgültig, ob die Versuche bei gewöhnlicher Temperatur oder bei hoher Temperatur ausgeführt worden sind. Etwas charakteristischer verläuft die Reaktion, wenn man anstatt Jodlösung Krystalle von Jod verwendet und außerdem die Proben erhitzt. Jedoch ist auch bei diesen Verhältnissen die Reaktion nicht charakteristisch genug und ihre Empfindlichkeit ist gering.

Die zweckmäßigere Ausführungsweise ist von J. M. Wilkie[2]) vorgeschlagen worden; sie besteht darin, daß die Phenollösung 5 Min. mit 10 *ccm* 0,1 n-Jodlösung und 10 *ccm* 0,1 n-Natriumcarbonatlösung stehengelassen und dann mit 5 *ccm* 3 n-Schwefelsäure gefällt wird. Es entsteht hierbei Trijodphenol.

Für meine Untersuchungen nach dieser Ausführungsweise habe ich 0,1 n-Lösungen von Jod und Natriumcarbonat, eine n-Lösung von Kaliumhydroxyd und außerdem 3 n-Schwefelsäure benutzt (vgl. Nr. 4—9, Tab. XV). Man ersieht aus der Tabelle, daß es sich um eine sehr empfindliche Reaktion handelt und daß ihre Empfindlichkeit von den Versuchsbedingungen abhängt. — Die Erscheinungen, welche diese Reaktion charakterisieren, werden aus folgendem klar: Bei den einzelnen Versuchsreihen folgten die Proben so, daß die erste Probe 1 *ccm* Phenol I, die zweite 1 *ccm* Phenol II, die dritte 1 *ccm* Phenol III usw. enthielt. Es wurden bei der Versuchsreihe unter Nr. 4 folgende Erscheinungen beobachtet:

Vor dem Zusatz der Schwefelsäure hatten sich die Proben 1 und 2 entfärbt, während die übrigen Proben mit der Farbe des Jods gefärbt waren. Alle Proben waren außerdem klar. Nach dem Schwefelsäurezusatz ergab die erste Probe eine ganz schwache Suspension, die zweite eine viel stärkere Suspension; in der dritten Probe bildete sich eine starke Fällung, in der vierten eine schwache Suspension usw. Am stärksten war die Niederschlagsbildung in der dritten Probe, die 100mal weniger Phenol enthielt als die erste Probe.

Ähnlich waren die Erscheinungen bei den Versuchsreihen unter Nr. 5, 6, 7 und 9. Bei der Versuchsreihe unter Nr. 8 waren die Erschein-

[1]) a. a. O., S. 245. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **30**, 402 und 398 (1911); vgl. diese Ztschrft. **52**, 57, 121 (1913).

ungen in den ersten Proben noch schwächer und uncharakteristischer. Überhaupt ergab sich, daß der Fällungsvorgang zumeist ein Maximum mit Abnahme der Phenolmenge zeigt, um dann wieder abzunehmen. Die Stelle dieses Maximums hängt auch von der Jodmenge ab.

Die Niederschläge, welche bei dieser Reaktion entstehen, sind im allgemeinen weiß und krystallinisch. Es werden aber bei manchen Versuchen auch orange gefärbte Niederschläge beobachtet. Nach J. M. Wilkie[1]) ist der Jodgehalt solcher Abscheidungen größer.

3. Reaktion mit Ferrichlorid. Nach F. Raschig[2]) wird die blaue Färbung, welche diese Reaktion charakterisiert, von der Bildung eines gewöhnlichen Ferrisalzes des Phenols bedingt. Die Reaktionsempfindlichkeit ist 1:1000[3]).

Die Untersuchung dieser Reaktion habe ich mit einer Ferrichloridlösung ausgeführt, die 5,2 *g* sublimiertes Ferrichlorid in 100 *ccm* enthielt. (Dieselbe Lösung wurde auch für die nachfolgenden Untersuchungen benutzt.) Es ergab sich (vgl. Nr. 10—14), daß die Reaktionsempfindlichkeit mit der Abnahme der Reagensmenge steigt und daß die Gegenwart der Salzsäure die Empfindlichkeit vermindert. — Die Färbung, die diese Reaktion charakterisiert, ist am stärksten bald nach dem Zusammenbringen der Lösungen; demzufolge müssen die Beobachtungen bald nach dem Zusammenbringen der Lösungen angestellt werden.

4. Die Reaktion mit Formaldehyd und konz. Schwefelsäure habe ich als Ringreaktion und als gewöhnliche Reaktion untersucht. Es wurden dabei konz. Schwefelsäure und 30%ige Formaldehydlösung benutzt. Wie aus Tabelle XV (S. 191) zu ersehen ist, hängt die Reaktionsempfindlichkeit von der Ausführungsart und von der Menge der Schwefelsäure ab. In dieser Hinsicht ist die Reaktion der α-Naphtholreaktion ähnlich.

Die charakteristischen Merkmale dieser Reaktion sind folgende: Wenn sie als Ringreaktion durchgeführt wird, so tritt an der Grenze der beiden Flüssigkeiten ein roter Ring auf, während über dem Ring eine weiße Suspension entsteht, die um so stärker ist, je größer die Phenolmenge ist. Wenn die Reaktion auf gewöhnliche Weise durchgeführt wird, so erhält man Fällungen, die um so stärker rosa gefärbt sind, je größer die Phenolmenge ist. Systematische Versuche haben noch gezeigt, daß die Schwefelsäure bei dieser Reaktion durch konz. Salzsäure ersetzt werden kann. Die Schwefelsäure ist aber vorzuziehen.

5. Reaktion mit Salpetersäure. Es entsteht bei dieser Fällungsreaktion $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Meine Bestimmungen zeigten, daß die Empfindlichkeitswerte dieser Reaktion unabhängig von der Reagensmenge und

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **31**, 208 (1912). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **20**, 2066 (1907); vgl. diese Ztschrft. **49**, 227 (1910). — [3]) H. Meyer, a. a. O., S. 230.

von der Temperatur sind (Versuchsdauer 24 Stdn.!). Das Produkt dieser Reaktion ist eine rotgefärbte dicke Flüssigkeit, wenn die Salpetersäuremenge verhältnismäßig gering und die Phenolmenge groß ist. Sonst ist das Reaktionsprodukt ein gelb gefärbter fester Körper. Wenn die Bedingungen günstig für die Entstehung von größeren Mengen des Reaktionsproduktes sind, so beobachtet man eine Niederschlagsbildung; sonst wird die Flüssigkeit nur gelb gefärbt oder die Reaktion tritt als Farbreaktion auf.

II. Reaktionen des Anilins, $C_6H_5NH_2$.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle XVI (S. 195) zusammengestellt. Die Angaben dieser Tabelle bedürfen noch der folgenden Erläuterungen:

1. Reaktion mit Bromwasser. Diese Reaktion ist in vielen Hinsichten der entsprechenden Reaktion des Phenols ähnlich. Ihre Empfindlichkeit ist von derselben Größenordnung und hängt ebenfalls von der Reagensmenge ab. Charakteristisch für diese Reaktion ist, daß die Farbe des Reaktionsproduktes von der Menge des Anilins und des Broms stark abhängt. Die Abscheidungen sind weiß, wenn die Menge des Anilins verhältnismäßig groß ist; ist die Menge des Anilins gering, so sind die Niederschläge violett oder orange gefärbt.

2. Reaktion mit Kaliumnitrit. Diese Reaktion verläuft in folgenden zwei Stufen:

$$C_6H_5NH_2 + HCl + HNO_2 \longrightarrow C_6H_5N_2Cl + 2\,H_2O.$$
$$C_6H_5N_2Cl + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + N_2 + HCl.$$

Zur Untersuchung habe ich Normallösungen von Kaliumnitrit und Salzsäure benutzt. Die Reaktion wurde in Gegenwart von Salzsäure und in ihrer Abwesenheit untersucht. Sie zeigte dabei folgende verschiedenartige Merkmale: Wird die Reaktion ohne Salzsäure ausgeführt, so entsteht zunächst eine orange gefärbte Fällung. Unter diesen Umständen ist die Reaktionsempfindlichkeit gering (vgl. Tabelle XVI, Nr. 4 und 6). Werden aber die Proben erwärmt, so fängt eine Gasentwicklung an, die voluminösen Niederschläge gehen in ölartige Produkte über, die Lösung wird orange gefärbt und es tritt Phenolgeruch auf. Benutzt man dabei die Orangefärbung als charakteristisches Anzeichen, so erhält man die unter Nr. 5 und 7 angegebenen Empfindlichkeitswerte. Die Reaktionsempfindlichkeit ist aber geringer, wenn der Phenolgeruch als charakteristisches Anzeichen benutzt wird (vgl. Nr. 9). Wird die Reaktion bei Gegenwart von Salzsäure ausgeführt, so sind die Erscheinungen weniger charakteristisch und die Empfindlichkeit ist geringer. Charakteristischer sind die Erscheinungen nach dem Erwärmen, wobei auch die Empfindlichkeit größer wird (vgl. Nr. 8).

Diese Reaktion zeichnet sich dadurch aus, daß bei ihr mehrere Erscheinungen zur Bestimmung der Empfindlichkeit benutzt werden können.

Tabelle XVI.

Reaktionen des Anilins.

Die Stammlösung ($C_6H_5NH_2HCl$ I) enthielt 0,06473 *g* $C_6H_5NH_2HCl$ bzw. 0,0465 *g* $C_6H_5NH_2$ in 1 *ccm*.

Nr.	Anilinhydrochloridlösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	Volumen und Konzentration des Reagenses. Versuchsdauer. Temperatur	Empfindlichkeit der Reaktion: in γ für 10 *ccm*	Empfindlichkeit der Reaktion: 1 *g* $C_6H_5NH_2$ kann nachgewiesen werden in einer Lösung von *ccm*
1	3 *ccm* $C_6H_5NH_2$.HCl-Lösung IV	6,5	0,5 *ccm* Bromwasser	139	71 942
2	2,5 „ „ IV	6,5	1 „ „	116	86 207
3	2 „ „ IV	3	5 „ „	93	107 527
4	5 *ccm* $C_6H_5NH_2$.HCl-Lösung III	4	1 *ccm* n-KNO_2-Lösung. Bei gewöhnlicher Temperatur	2325	4 301
5	1 „ „ III	8	1 „ „ Beim Erhitzen	465	21 505
6	1 „ „ II	4	5 „ „ Bei gewöhnlicher Temperatur	4650	2 150
7	1 „ „ III	7	2 „ „ Beim Erhitzen	465	21 505
8	1 „ „ III	6	1 „ n-KNO_2-Lösung + 2 *ccm* n-HCl. Als Farbreaktion	465	21 505
9	1 „ „ II	6	1 „ „ + 2 „ n-HCl. Als Geruchsreaktion	4650	2 150
10	1 *ccm* $C_6H_5NH_2$.HCl-Lösung IV	8	1 *ccm* Chlorkalk. Bald nach dem Zusammenbringen	46,5	215 054
11	1 „ „ III	8	1 „ „ Nach 45 Minuten	465	21 505
12	5 „ „ IV	0	5 „ „ Bald nach dem Zusammenbringen	233	43 010
13	1 „ „ III	4	5 „ „ Nach 45 Minuten	465	21 505
14	1 „ „ IV	8,5	0,5 „ „ Bald nach dem Zusammenbringen der Lösungen	46,5	215 054
15	1 „ „ III	8,5	0,5 „ „ Nach 45 Minuten	465	21 505
16	—	—	0,1 „ „ Nach 45 Minuten	—	—
17	3 *ccm* $C_6H_5NH_2$.HCl-Lösung III	6,5	0,5 *ccm* ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$). Bei gewöhnlicher Temperatur	1395	7 194
18	2,5 „ „ III	6,5	1 „ „ „ „ „	1163	8 621
19	2,0 „ „ III	3	5 „ „ „ „ „	930	10 753
20	2,0 „ „ III	7	1 „ „ Beim Erhitzen	930	10 753

Das ist unzweifelhaft auf die Unbeständigkeit des primären Reaktionsproduktes zurückzuführen.

3. Reaktion mit Chlorkalk. Nach F. Raschig[1]) wird diese Farbreaktion durch Indophenolbildung bedingt. Für ihre Untersuchung habe ich eine frisch bereitete Chlorkalksuspension benutzt, die 5 *g* Chlorkalk in 100 *ccm* enthielt. Man ersieht aus Tab. XVI (S. 195), daß die Reaktionsempfindlichkeit sehr groß ist, wenn die Beobachtungen bald nach dem Zusammenbringen der Lösungen angestellt werden. Die blaue Färbung, welche diese Reaktion charakterisiert, ist unbeständig. Die Reagensmenge ist auch von großer Bedeutung für den Verlauf dieser Reaktion. Es ist am zweckmäßigsten, die Beobachtungen bald nach dem Zusammenbringen der Lösungen vorzunehmen.

4. Reaktion mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Das für diese Reaktion benutzte Reagens enthielt 5 *g* Kaliumdichromat und 10 *g* konz. Schwefelsäure in 200 *ccm*. Bei dieser Reaktion beobachtet man zuerst eine Färbung und beim Stehen flockt ein dunkler Niederschlag aus. Diese Vorgänge verlaufen schneller bei hoher Temperatur. Die Reaktionsempfindlichkeit hängt von der Temperatur und von der Reagensmenge ab.

III. Reaktionen des Resorcins, $C_6H_4\langle^{OH_{(1)}}_{OH_{(3)}}$.

In Tabelle XVII (S. 197) sind die Ergebnisse der untersuchten Reaktionen des Resorcins zusammengestellt. Die Angaben dieser Tabelle bedürfen folgender Ergänzungen:

1. Die Empfindlichkeit der Reaktion mit Bromwasser ist gering. Diese Reaktion zeigt außerdem folgende Besonderheiten. Wenn die Reagensmenge 1 *ccm* ist, so erhält man keine dauernde Abscheidung, und zwar unabhängig davon, ob die Resorcinmenge groß oder gering ist. Wenn die Menge des Bromwassers 5 *ccm* beträgt, so entsteht in den an Resorcin reicheren Proben zuerst eine bedeutende Fällung, die beim Vermischen fast vollständig verschwindet; schließlich bildet sich eine krystallinische Fällung, die beim Stehen größer wird. Ähnliche Erscheinungen, aber in geringerem Maßstab, beobachtet man auch, wenn die Reagensmenge 9 *ccm* beträgt. Bei dieser Reaktion wird ferner die besondere Erscheinung beobachtet, daß unter sonst gleichen Bedingungen der Reaktionseffekt nicht proportional der Resorcinmenge ist.

2. Reaktion mit Silberverbindungen. Das Resorcin reduziert das Silbernitrat auch in Abwesenheit von Ammoniak. Die Reaktionsempfindlichkeit ist aber bedeutend größer, wenn der Vorgang in Gegenwart von Ammoniak oder Ammoniak + Kaliumhydroxyd durchgeführt wird. Es spielen sich bei dieser Reaktion verschiedene Kolloiderscheinungen ab.

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **20**, 2071 (1907); vgl. diese Ztschrft. **49**, 227 (1910).

Tabelle XVII. Reaktionen des Resorcins.

Die Stammlösung (Resorcin I) enthielt 0,055 *g* $C_6H_4(OH)_2$ in 1 *ccm*.

Nr.	Resorcinlösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	Volumen und Konzentration des Reagenses Versuchsdauer. Temperatur. Ausführungsweise	Empfindlichkeit der Reaktion: in γ für 10 *ccm*	Empfindlichkeit der Reaktion: 1 *g* Resorcin kann nachgewiesen werden in einer Lösung von *ccm*
1	0,5 *ccm* Resorcin-Lösung II	0,5	9 *ccm* Bromwasser	2750	3637
2	5 „ „ III	0	5 „ „	2750	3637
3	?		1 „ „	?	?
4	5 *ccm* Resorcin-Lösung IV	4	1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung. Bei gewöhnlicher Temperatur	275	36364
5	5 „ „ IV	4	1 „ „ Beim Erhitzen	275	36364
6	0,5 „ „ V	7,5	1 „ 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung + 1 *ccm* n-NH_3-Lösung	2,8	3636364
7	0,5 „ „ V	6,5	1 „ 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung + 1 *ccm* n-NH_3-Lösung + 1 *ccm* n-KOH-Lsg.	2,8	3636364
8	1 *ccm* Resorcin-Lösung II	7	2 *ccm* Fehlingsche-Lösung. Bei gewöhnlicher Temperatur. 48 Std.	55000	182
9	1 „ „ IV	4	5 „ „ „ „ „ „	55000	182
10	1 „ „ III	7	2,5 „ „ Beim Erhitzen. 24 Std.	550	18182
11	2 *ccm* Resorcin-Lösung III	7,9	0,1 *ccm* $FeCl_3$-Lösung	1100	9999
12	1 „ „ III	8,5	0,5 „ „	550	18182
13	5 „ „ II	3,5	0,5 „ „ + 1 *ccm* n-HCl	27500	364
14	5 *ccm* Resorcin-Lösung IV	0	5 Tropfen HCHO-Lösung + 5 *ccm* konz. H_2SO_4. Geschichtet	275	36364
15	1 „ „ IV	4	5 „ „ „ + 5 „ „ „ Vermischt	55	181818
16	5 „ „ IV	3	5 „ „ „ + 2 „ „ „ Geschichtet	275	36364
17	2 „ „ IV	6	5 „ „ „ + 2 „ „ „ Vermischt	110	99999
18	4 „ „ IV	1	1 „ „ „ + 5 „ „ „ Geschichtet	220	49999
19	0,8 „ „ V	4,2	1 „ „ „ + 5 „ „ „ Vermischt	44	227227
20	5 „ „ IV	0	10 „ „ „ + 5 „ „ „ Geschichtet	275	36364
21	1 „ „ IV	4	10 „ „ „ + 5 „ „ „ Vermischt	55	181818
22	1 „ „ IV	4	5 Tropfen HCHO-Lösung + 5 *ccm* konz. HCl. Geschichtet	55	181818
23	1 „ „ IV	4	5 „ „ „ „ + 5 „ „ „ Vermischt	55	181818
24	3 *ccm* Resorcin-Lösung II	2	4 *ccm* n-NH_3-Lösung + 1 *ccm* 0,7 n-H_2O_2-Lösung. Blaue Färbung	16500	606
25	1 „ „ III	4	4 „ „ + 1 „ „ Gelbe Färbung	550	18182
26	1 „ „ II	7,9	1 „ „ + 0,1 „ „ Blaue Färbung	5500	1818
27	1 „ „ III	7,9	1 „ „ + 0,1 „ „ Gelbe Färbung	550	18182

3. Reaktion mit Fehlingscher Lösung. Es wird angenommen[1]), daß das Resorcin die Fehlingsche Lösung nicht reduziert. Meine Versuche zeigten, daß bei gewöhnlicher Temperatur die Reaktion äußerst langsam verläuft und unempfindlich ist, beim Erhitzen verläuft sie aber schneller und ihre Empfindlichkeit ist ebenfalls größer.

4. Die Reaktion mit Ferrichlorid. Es entsteht bei dieser Reaktion eine blaue Färbung. Die Reaktion ist nicht sehr empfindlich, ihre Empfindlichkeit nimmt in Gegenwart von Salzsäure ab. Die blaue Färbung verschwindet beim Stehen, demzufolge müssen die Beobachtungen bald nach dem Zusammenbringen der Lösungen gemacht werden. Die Konzentration der für meine Versuche benutzten Ferrichloridlösung ist S. 193 angegeben.

5. Reaktion mit Formaldehyd und konz. Schwefelsäure. Ihre Empfindlichkeit ist 1:100000[2]). Nach meinen Versuchen hängt die Empfindlichkeit sehr stark von den Versuchsbedingungen ab. Für diese Reaktion gilt im großen und ganzen dasselbe, was für die betreffende Reaktion des Phenols gesagt wurde. Hier wurde wieder die besondere Erscheinung beobachtet, daß unter sonst gleichen Bedingungen der Reaktionseffekt nicht proportional der Menge der zu prüfenden Substanz ist. Die für diese Versuche verwendete Formaldehydlösung war 30%ig.

6. Reaktion mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd. Meine Versuche zeigten, daß beim Erwärmen von Proben, die mehr Resorcin enthalten, mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd die Lösung blau gefärbt wird, während Proben, die weniger Resorcin enthalten, mit gemischter Farbe gefärbt werden. Wenn aber die Versuche bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt werden, so entsteht zuerst eine gelbe Färbung, die in Proben mit mehr Resorcin mit der Zeit blau wird und in Proben mit weniger Resorcin gelb bleibt. Man erhält also je nach der Resorcinmenge eine blaue, eine gelbblaue oder eine gelbe Färbung. Die Reaktionsempfindlichkeit ist größer, wenn als charakteristisches Anzeichen die gelbe Färbung benutzt wird, sie ist aber charakteristischer, wenn die blaue Färbung benutzt wird (Tab. XVII, S. 197, Nr. 24—27).

IV. Reaktion des Pyrogallols, $C_6H_3(OH)_3$.

Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind in folgender Tabelle XVIII (S. 199) zusammengestellt.

1. Reaktion mit Kaliumhydroxyd. Bekanntlich wird eine alkalische Pyrogallollösung durch Oxydation dunkelrot. Meine Bestimmungen zeigten, daß die Empfindlichkeit dieser Reaktion groß ist.

2. Die Reaktion mit Silberverbindungen verläuft bei gewöhnlicher Temperatur sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von Ammoniak. Ihre Empfindlichkeit ist sehr groß.

[1]) Vgl. L. Rosenthaler, a. a. O., S. 259. — [2]) H. Meyer, a. a. O., S. 255.

Tabelle XVIII. Reaktion des Pyrogallols.

Die Stammlösung (Pyrogallol I) enthielt 0,063 *g* $C_6H_3(OH)_3$ in 1 *ccm*.

Nr.	Pyrogallollösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	Volumen und Konzentration des Reagenses. Versuchsdauer. Temperatur	Empfindlichkeit der Reaktion: in γ für 10 *ccm*	Empfindlichkeit der Reaktion: 1 *g* $C_6H_3(OH)_3$ kann nachgewiesen werden in einer Lösung von *ccm*
1	2 *ccm* Pyrogallol-Lösung V	7,9	0,1 *ccm* 2 n-KOH-Lösung	12,6	793 651
2	2 „ „ „ V	6	2 „ „ „	12,6	793 651
3	2 „ „ „ V	3	5 „ „ „	12,6	793 651
4	0,4 *ccm* Pyrogallol-Lösung V	8,6	1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung	2,5	4 000 000
5	0,2 „ „ „ V	7,8	1 „ „ + 1 *ccm* n-NH_3-Lösung	1,3	7 936 507
6	0,3 „ „ „ V	3,7	1 „ „ + 5 „ „ „	1,9	5 273 684
7	6 *ccm* Pyrogallol-Lösung IV	3	1 *ccm* Fehlingsche Lösung. Bei gewöhnlicher Temperatur	378	26 455
8	1,5 „ „ „ IV	3,5	5 „ „ „ „ „ „	94,5	105 820
9	1 „ „ „ IV	7	2 „ „ „ Beim Erhitzen	63	158 730
10	5 *ccm* Pyrogallol-Lösung IV	4	1 *ccm* $FeSO_4$·$(NH_4)_2SO_4$-Lösung	315	31 746
11	1 „ „ „ IV	7	1 „ „ + 1 *ccm* CH_3COONa-Lösung	63	158 730
12	5 „ „ „ IV	1	1 „ „ + 1 „ n-H_2SO_4 + 2 *ccm* CH_3COONa-Lsg.	31,5	317 460
13	0,6 „ „ „ IV	4,4	2 „ „ + 1 „ „ + 2 „ „ „	37,8	264 550
14	5 *ccm* Pyrogallol-Lösung IV	4,5	0,5 *ccm* $FeCl_3$-Lösung	315	31 746
15	1 „ „ „ III	7,5	0,5 „ „ + 1 *ccm* $Ba(OH)_2$-Lösung	630	15 873
16	5 „ „ „ IV	4	0,05 „ „ + 1 „ „ „	315	31 746
17	1 *ccm* Pyrogallol-Lösung IV	4	5 Tropfen HCHO-Lösung + 5 *ccm* konz. H_2SO_4. Geschichtet	63	158 730
18	2 „ „ „ V	3	5 „ „ „ + 5 „ „ „ Vermischt	12,6	793 651
19	1 „ „ „ IV	4	1 „ „ „ + 5 „ „ „ Geschichtet	63	158 730
20	1,5 „ „ „ V	3,5	1 „ „ „ + 5 „ „ „ Vermischt	9,5	1 052 632
21	1 „ „ „ IV	4	10 „ „ „ + 5 „ „ „ Geschichtet	63	158 730
22	1,5 „ „ „ V	3,5	10 „ „ „ + 5 „ „ „ Vermischt	9,5	1 052 632
23	1 „ „ „ IV	7	5 „ „ „ + 2 „ „ „ Geschichtet	63	158 730
24	3 „ „ „ V	5	5 „ „ „ + 2 „ „ „ Vermischt	18,9	526 316
25	1 „ „ „ IV	4	5 „ „ „ + 5 „ „ „ HCl Geschichtet	63	158 730
26	2 „ „ „ V	3	5 „ „ „ + 5 „ „ „ „ Vermischt	12,6	793 651
27	—	—	Bromwasser	—	—

3. Die reduzierende Wirkung des Pyrogallols auf Fehlingsche Lösung ist in analytischer Beziehung ohne besondere Bedeutung, da dabei ebenfalls der Vorgang verläuft, der für Pyrogallol in alkalischer Lösung eigentümlich ist. Wie Tab. XVIII (S. 199) lehrt, ist die Reaktionsempfindlichkeit ziemlich groß, woraus zu schließen ist, daß die oxydierende Wirkung der Fehlingschen Lösung auf Pyrogallol groß ist.

4. Reaktion mit Mohrschem Salz. Diese Reaktion habe ich als Farbreaktion untersucht[1]), wobei folgende Reagenslösungen verwendet wurden: a) 4 *g* $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6\,H_2O$, gelöst bis 100 *ccm*; b) 13,6 *g* $CH_3COONa.3\,H_2O$ gelöst bis 200 *cm* Wasser und c) n-Schwefelsäure. Die Bestimmungen wurden bei verschiedenen Versuchsbedingungen ausgeführt, wobei die Empfindlichkeitswerte ebenfalls verschieden sind. Zu berücksichtigen ist, daß bei den Bedingungen der Versuchsreihe Nr. 10 die Färbungen überhaupt schwach sind. Sie sind intensiver bei den Bedingungen der Versuchsreihe Nr. 11, aber es findet bei diesen Bedingungen auch Hydrolyse statt, wodurch die blaue Färbung schlecht sichtbar wird. Am günstigsten sind die Bedingungen der Versuchsreihe Nr. 12 und 13.

5. Reaktion mit Ferrichlorid. Dieser Farbreaktion sind folgende Nachteile eigen. Wenn die Versuche bloß mit Ferrichlorid angestellt werden, so wird die Lösung erst blau gefärbt, dann rot; aber auch die letzte Farbe ist unbeständig. Die Färbungen sind intensiver, wenn die Reaktion in Gegenwart von Bariumhydroxyd ausgeführt wird, aber es entstehen dabei auch Fällungen von EisenIII-hydroxyd, die selbstverständlich hindern. Dieselben Erscheinungen treten auf, wenn die Versuche in Gegenwart von Kaliumhydroxyd ausgeführt werden. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist mäßig. Die Konzentration der Ferrichloridlösung ist auf S. 193 angegeben.

6. Reaktion mit Formaldehyd und konz. Schwefelsäure. Die charakteristischen Merkmale dieser Reaktion sind im allgemeinen dieselben wie die der entsprechenden Reaktion des Phenols und des Resorcins. Ihre Empfindlichkeit ist aber größer, ganz besonders, wenn die Versuche mit mehr Schwefelsäure und durch Vermischung ausgeführt werden. Es sei hierbei bemerkt, daß es bei allen Reaktionen dieser Art zweckmäßiger ist, die Vermischung unter gleichzeitigem Abkühlen oder sehr langsam (durch Diffusion) auszuführen. Die Versuche zeigten ferner, daß die konz. Schwefelsäure durch konz. Salzsäure ersetzt werden kann. Dabei ist die Reaktionsempfindlichkeit dieselbe wie bei der Schwefelsäure (vgl. Nr. 25 und 26).

7. Entsprechende Versuche zeigten, daß Pyrogallollösung mit Bromwasser keine charakteristischen Erscheinungen liefert.

[1]) Nach L. Rosenthaler, a. a. O. S. 264, kann dieselbe Reaktion auch als Fällungsreaktion untersucht werden.

V. Reaktionen der Salicylsäure.

Die Stammlösung für diese Untersuchungen enthielt 0,109 *g* Natriumsalicylat bzw. 0,069 *g* Salicylsäure in 1 *ccm*. Es wurde außerdem noch eine Stammlösung verwendet, die 0,0018 *g* freie Salicylsäure in 1 *ccm* enthielt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle XIX (siehe S. 202) zusammengestellt, wobei die Empfindlichkeiten überall auf freie Salicylsäure berechnet wurden.

1. Reaktion mit Bromwasser. Es ergab sich, daß die Empfindlichkeit dieser Reaktion ziemlich groß ist und daß sie nur wenig von der Reagensmenge abhängt. Die Niederschläge sind weiß, wenn die Menge der Salicylsäure verhältnismäßig groß ist, und sie sind gelblich, wenn die Brommenge groß ist. Bei dieser Reaktion ist es auch eine gewöhnliche Erscheinung, daß die Menge des Niederschlags nicht proportional der Menge der Salicylsäure ist.

2. Reaktion mit Ferrichlorid. Diese Reaktion kann sowohl als Fällungsreaktion als auch als Farbreaktion betrachtet werden. Wenn die Menge der Salicylsäure groß ist, so entsteht ein rotvioletter Niederschlag und die überstehende Flüssigkeit ist ebenso gefärbt. Ist aber die Menge der Salicylsäure gering, so beobachtet man nur die Färbung.

Die Empfindlichkeit der Reaktion nimmt mit Abnahme der Ferrichloridmenge zu. Sie wird ferner geringer bei Gegenwart von Salzsäure (vgl. Nr. 4—7).

Nach K. Hopfgartner[1]) entspricht die Zusammensetzung des Produkts dieser Reaktion der Formel $Fe(OH)(C_7H_5O_3)_2 . H_2O$, und nach R. F. Weinland und A. Herz[2]) sind die Produkte derselben Reaktion komplexe Verbindungen der Disalicylferrisäure $[Fe(C_6H_4\overset{O}{\underset{}{}}COO)_2]H$. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt 1:400000[3]).

3. Reaktion mit Formaldehyd und Schwefelsäure. Die Erscheinungen, welche diese Reaktion charakterisieren, sind im allgemeinen dieselben wie die der entsprechenden Reaktionen des Phenols und des Resorcins. Zu beachten ist aber, daß bei der Reaktion mit Natriumsalicylat auch freie Salicylsäure niedergeschlagen wird, sobald die Menge des Salicylats größer ist.

Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist überhaupt gering (vgl. Nr. 8—15). Sie hängt von der Schwefelsäuremenge und von der Ausführungsweise ab. Wenn die Menge der Schwefelsäure groß ist, so ist die Empfindlichkeit größer, wenn die Reaktion auf gewöhnliche Weise ausgeführt wird. Wenn hingegen die Schwefelsäuremenge gering ist,

[1]) Monatsh. f. Chem. **29**, 689 (1908); vgl. diese Ztschrft. **55**, 546 (1916); vgl. auch A. Hantzsch und C. H. Desch, Ann. der Chem. **323**, 1 (1902). — [2]) Ann. der Chem. **400**, 219 (1913). — [3]) L. Rosenthaler, a. a. O., S. 366.

Tabelle XIX.
Reaktionen der Salicylsäure.

Nr.	Natriumsalicylatlösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	Volumen und Konzentration des Reagenses. Versuchsdauer. Temperatur. Ausführungsweise	Empfindlichkeit der Reaktion: in γ für 10 *ccm*	Empfindlichkeit der Reaktion: 1 *g* Salicylsäure kann nachgewiesen werden in einer Lösung von *ccm*
1	1,5 *ccm* Natriumsalicylat-Lsg. IV	3,5	5 *ccm* Bromwasser	103	97 087
2	2 „ „ IV	7	1 „ „	138	72 464
3	2 „ „ IV	7,5	0,5 „ „	138	72 464
4	1 *ccm* Natriumsalicylat-Lsg. IV	6	3 *ccm* $FeCl_3$-Lösung	69	144 928
5	5 „ „ V	4,5	0,5 „ „	34,5	289 855
6	2 „ „ V	7,9	0,1 „ „	13,8	724 640
7	1 „ „ IV	8,5	0,5 „ „ + 1 *ccm* n-HCl	69	144 928
8	1 *ccm* Natriumsalicylat-Lsg. II	4	5 Tropfen HCHO-Lösung + 5 *ccm* konz. H_2SO_4. Geschichtet	6 900	1 449
9	2,5 „ „ III	2,5	5 „ „ + 5 „ „ Vermischt	1 725	5 797
10	1 „ „ II	7	5 „ „ + 2 „ „ Geschichtet	6 900	1 449
11	—	—	5 „ „ + 2 „ „ Vermischt	—	—
12	2 *ccm* Natriumsalicylat-Lsg. II	3	10 „ „ + 5 „ „ Geschichtet	13 800	725
13	3,5 „ „ III	1,5	10 „ „ + 5 „ „ Vermischt	2 415	4 241
14	1 „ „ II	4	1 „ „ + 5 „ „ Geschichtet	6 900	1 449
15	4 „ „ III	1	1 „ „ + 5 „ „ Vermischt	2 760	3 620
	Die Lösung von freier Salicylsäure				
16	5 *ccm* Salicylsäure-Lösung III	0	5 *ccm* Bromwasser	90	111 111
17	7 „ „ III	2	1 „ „	126	79 365
18	9 „ „ III	0,5	0,5 „ „	162	61 728
19	2,5 *ccm* Salicylsäure-Lösung III	7	0,5 *ccm* $FeCl_3$-Lösung	45	222 222
20	4 „ „ III	5	1 „ „	72	138 889

so bleibt die Reaktionsempfindlichkeit dieselbe, wenn sie als Ringreaktion ausgeführt wird; sie wird aber vollständig unempfindlich, wenn sie als gewöhnliche Reaktion durchgeführt wird. Die Menge des Formaldehyds beeinflußt ebenfalls die Reaktionsempfindlichkeit.

Die Angaben der Tabelle XIX unter Nr. 16—20 zeigen die Empfindlichkeit der Reaktion mit den Reagenzien EisenIII-chlorid und Bromwasser, wenn freie Salicylsäure anstatt Natriumsalicylat benutzt wird. Es hat sich gezeigt, daß die Erscheinungen, welche die Reaktionen charakterisieren, nicht wesentlich davon abhängen, ob die zu prüfende Lösung Natriumsalicylat oder freie Salicylsäure enthält. Dasselbe gilt ungefähr für die Reaktionsempfindlichkeiten.

E. Allgemeine Folgerungen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Reaktionsempfindlichkeiten von 20 organischen Verbindungen untersucht und bestimmt. Dabei wurden bei manchen Reaktionen Verbesserungen eingeführt. Die Untersuchungen haben außerdem eine Vertiefung der Kenntnisse über den Verlauf und über die Empfindlichkeit der Reaktionen ermöglicht.

Im folgenden werde ich nicht auf die allgemeinen Faktoren wie Versuchsdauer, Reagensmenge, Einfluß von Zusätzen, Kolloidzustand usw. eingehen, welche die Reaktionsempfindlichkeiten beeinflussen. Ich werde nur die neuen und die besonderen Tatsachen besprechen, die in der vorliegenden Arbeit festgestellt wurden.

1. Es wurden außer früher untersuchten Reaktionstypen noch Geruchsreaktionen untersucht. Zu beachten ist dabei, daß hier zwei verschiedene Fälle zu unterscheiden sind: a) Die riechende Substanz ist fertig gegeben und es handelt sich darum, die kleinste Menge, die nach ihrem Geruch entdeckt werden kann, zu bestimmen; b) die riechende Substanz entsteht bei einer gewissen Reaktion. Es ergab sich, daß durch den Geruch von Formaldehyd, Acetaldehyd, Furfurol, Phenol usw. sehr geringe Mengen von diesen Substanzen entdeckt werden können. Wichtiger vom Standpunkt der Aufgaben der vorliegenden Arbeit sind die Reaktionen, bei denen riechende Reaktionsprodukte gebildet werden. Es wurden mehrere solcher Reaktionen untersucht. Bei einigen von ihnen war der Geruch das einzige charakteristische Merkmal. Hierher gehören die typischen Geruchsreaktionen, wie z. B. die Bildung von Äthylacetat und Äthylformiat. Bei anderen Reaktionen sind außer dem Geruch auch andere Reaktionszeichen vorhanden. Hierher gehören z. B. die Reaktionen, bei denen Jodoform, Chloroform, Acetaldehyd usw. gebildet werden.

Die Empfindlichkeit der Geruchsreaktionen ist sehr verschieden und hängt vor allem von der chemischen Natur des Reaktionsproduktes ab. Bei der Bestimmung der Empfindlichkeit solcher Reaktionen spielt das

subjektive Element eine größere Rolle. Fernerhin ist hier auch die Temperatur von Bedeutung.

2. Es wurden mehrere Reaktionen untersucht, die mehr als ein charakteristisches Merkmal besitzen. Hierher gehören z. B. die Reaktionen, welche neben der Bildung eines Niederschlages oder einer gefärbten Verbindung noch von Geruch begleitet sind. Die Empfindlichkeit solcher Reaktionen hängt ebenfalls von den Eigenschaften des Reaktionsproduktes ab. So ist z. B. die Jodoformreaktion als Geruchsreaktion empfindlicher als die Fällungsreaktion. Es ist hierbei folgendes zu beachten. Oft zeigen manche Geruchsreaktionen oder Farbreaktionen usw. nicht diejenige Empfindlichkeit, die zu erwarten wäre, wenn man die chemische Natur des Reaktionsproduktes berücksichtigt. So z. B. müßte die Reaktion zwischen Milchsäure und Kaliumpermanganat empfindlicher als Geruchsreaktion sein. Die Tatsache, daß solche Reaktionen nicht die erwartende Empfindlichkeit besitzen, ist ein Zeichen, daß die Reaktion von sekundären Vorgängen begleitet wird.

3. Bei manchen Reaktionen war das Reaktionsprodukt eine Flüssigkeit. Es wurde gefunden, daß im Vergleich mit den gewöhnlichen Fällungsreaktionen solche Reaktionen keine bedeutenden Besonderheiten zeigen. — Bei anderen Fällungsreaktionen war das Fällungsprodukt vom Typus der Doppelsalze. Hierher gehört z. B. die Reaktion zwischen Carbamid und QuecksilberII-nitrat. Diese Reaktionen besitzen eine geringe Empfindlichkeit.

4. Beim größten Teil der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Reaktionen ist das Reagens vielkomponentig. Es zeigt sich, daß der Verlauf und die Empfindlichkeit solcher Reaktionen oft von der Reihenfolge abhängen, nach der die einzelnen Reagenslösungen zu der zu prüfenden Lösung zugesetzt werden.

5. Gewöhnlich werden die Reaktionen in wäßrigen Lösungen ausgeführt. In der vorliegenden Arbeit wurden mehrere Reaktionen untersucht, bei denen das Medium hauptsächlich aus konz. Schwefelsäure bestand.

6. Es ergab sich, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Reaktionsempfindlichkeit sehr stark davon abhängt, ob die Reaktion auf gewöhnliche Weise oder als Ringreaktion durchgeführt wird. Zu beachten ist hierbei folgendes: Als Ringreaktion können alle Fällungs- und Farbreaktionen durchgeführt werden. Diese Ausführungsweise ist aber nur dann zu empfehlen, wenn dadurch gewisse Vorzüge erreicht werden. Die vorliegenden Untersuchungen zeigten, daß die Empfindlichkeitsbestimmungen ein gutes Kriterium sein können, ob eine gewisse Reaktion auf gewöhnliche Weise oder als Ringreaktion ausgeführt werden muß.

7. Die charakteristischen Merkmale und die Empfindlichkeitswerte von vielen Reaktionen der organischen Verbindungen hängen stark von

der Versuchsdauer und ganz besonders von der Temperatur ab. Der günstige Einfluß, den die Temperatur auf die Empfindlichkeiten ausübt, ist darauf zurückzuführen, daß es sich hier um chemische Vorgänge handelt, deren Geschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur gering ist. Selbstverständlich sind in dieser Beziehung mehrere Übergänge möglich, demzufolge der Unterschied zwischen den Empfindlichkeitswerten bei gewöhnlicher Temperatur und beim Erhitzen sehr verschieden sein kann.

Es erhebt sich nun die Frage, welcher Empfindlichkeitswert einer gegebenen Reaktion vorzuziehen ist, ob derjenige, welcher bei gewöhnlicher Temperatur oder derjenige, welcher bei hoher Temperatur festgestellt worden ist. Diese Frage ist leicht zu lösen, wenn der Unterschied zwischen den Empfindlichkeitswerten bei gewöhnlicher Temperatur entweder sehr gering oder sehr groß ist; ihre Lösung verlangt Erwägung für die Fälle, bei denen der Unterschied mäßig ist.

8. Ein größeres Interesse beansprucht die in meiner vorletzten Arbeit festgestellte Tatsache, daß bei manchen Reaktionen unter sonst gleichen Bedingungen die charakteristischen Merkmale zuerst in den Proben sichtbar werden, die weniger von der zu prüfenden Substanz enthalten. Es sei betont, daß Erscheinungen dieser Art in viel größerer Zahl bei den vorliegenden Untersuchungen festgestellt wurden. Obwohl die in der vorliegenden Arbeit behandelten Tatsachen anscheinend identisch mit denjenigen sind, welche bei meinen früheren Untersuchungen festgestellt wurden, scheint es doch, daß die Tatsache verschiedene Ursachen hat. Während z. B. bei den vorliegenden Untersuchungen der gewöhnlichste Fall der ist, daß ein Überschuß der zu prüfenden Substanz mit dem primären Produkt eine neue Verbindung bildet, scheinen wenigstens bei einem Teil der Beobachtungen, welche früher festgestellt wurden, Kolloiderscheinungen die erste Rolle zu spielen

9. Die meisten der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Reaktionen stellen sehr verschiedenartige Nicht-Ionen-Reaktionen dar (Esterifizieren, Halogenieren, Kondensationsreaktionen, Zersetzungsreaktionen usw.). Außerdem sind die Reagenzien, welche für die Reaktionen der organischen Verbindungen verwendet werden, sehr oft komplexe Elektrolyte oder Nichtelektrolyte. Es steht unzweifelhaft hiermit die Tatsache im Zusammenhang, daß die Empfindlichkeiten der organischen Reaktionen von mehreren Faktoren beeinflußt werden. Dieser Umstand zwingt in noch größerem Maße als bei den anorganischen Reaktionen dazu, genauer die Bedingungen anzugeben, bei welchen die Empfindlichkeit einer gegebenen Reaktion bestimmt worden ist. Derselbe Umstand erklärt uns gewissermaßen die Tatsache, daß Angaben von anderen Verfassern über die Empfindlichkeit der von mir untersuchten Reaktionen wenig oder schlecht mit den meinigen übereinstimmen.

10. Die Angaben der vorliegenden Arbeit stellen ein reichliches Material zum vergleichenden Studium dar. Eine Ausnutzung in dieser Beziehung ist auch deswegen interessant, weil mir Verallgemeinerungen in dieser Hinsicht unbekannt sind. Eine Ausnahme sind vielleicht die Untersuchungen von J. V. Tamchyna[1]). Zu beachten ist aber, daß es sich hier um Reaktionen handelt, bei denen organische Verbindungen als Reagenzien für anorganische Ionen oder Verbindungen benutzt wurden.

Bei der folgenden Betrachtung werde ich die Reaktionsempfindlichkeit in Mikrogramm-Molen für 10 *ccm* oder als Verhältnis zwischen Empfindlichkeit der Reaktion in γ für 10 *ccm* und dem Molekulargewicht der Verbindung ausdrücken, da in dieser Form die Versuchsergebnisse am besten vergleichbar sind.

a) Reduktionswirkung auf Silberverbindungen. In Tabelle XX sind die Reaktionsempfindlichkeiten für verschiedene organische Verbindungen mit dem gemeinsamen Reagens „Silberverbindungen" zusammengestellt. Es sind dabei von den entsprechenden Tabellen die Bestimmungen ausgewählt worden, welche unter möglichst gleichen Versuchsbedingungen ausgeführt worden sind.

Tabelle XX.

Nr.	Verbindung	Empfindlichkeit der Reaktion mit dem Reagens: 1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung + 1 *ccm* n-NH_3-Lösung	1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung + 1 *ccm* n-NH_3-Lösung + 1 *ccm* n-KOH-Lösung
1	Formaldehyd .	3,77	0,66
2	Acetaldehyd .	18,18	0,64
3	Chloralhydrat.	0,50	0,025
4	Furfurol . . .	3,50	0,050
5	Lävulose . . .	0,25	0,025
6	Dextrose . . .	2,50	0,05
7	Lactose . . .	1,00	0,025
8	Saccharose . .	51,00	0,51
9	Resorcin . . .	0,025	0,025
10	Pyrogallol . .	0,01	(0,01)

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die Empfindlichkeit der Reaktion am größten ist, wenn die Reagenslösung Silbernitrat, Ammoniak und Kaliumhydroxyd enthält. Außerdem sind die Zahlen der letzten Spalte am besten vergleichbar, da sie bei einer Versuchsdauer von 24 Stdn. unabhängig von der Temperatur gewonnen sind. Es folgt aus diesen Angaben, daß die Reaktion am empfindlichsten für das Pyrogallol ist, dann folgen Resorcin, Lävulose, Chloralhydrat, Furfurol usw.

[1]) Mikrochemie 9, 229 (1931); vgl. auch diese Ztschrft. 114, 87, 96 (1938).

b) Reduktionswirkung auf Fehlingsche Lösung. In der Tabelle XXI sind die Reaktionsempfindlichkeiten mit verschiedenen Volumina Fehlingscher Lösung und für verschiedene Temperaturen angegeben.

Tabelle XXI.

Nr.	Verbindung	Empfindlichkeit der Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 *ccm* Reagenslösung	bei gewöhnlicher Temperatur mit 5 *ccm* Reagenslösung	beim Erhitzen mit 2 *ccm* Reagenslösung
1	Formaldehyd . .	471,5	94,30	47,15
2	Acetaldehyd . . .	90,90	90,90	90,90
3	Chloralhydrat . .	25,00	5,00	5,00
4	Furfurol	10,00	—	4,00
5	Lävulose	1,50	1,25	0,50
6	Dextrose	1,50	0,50	1,25
7	Lactose	4,00	0,50	0,05
8	Saccharose	1,02	—	0,51
9	Resorcin	500,00	500,00	5,00
10	Pyrogallol	(3,00)	0,75	0,50

Die Reaktionsempfindlichkeiten dieser Verbindungen können in drei Gruppen geteilt werden: Am geringsten sind die Empfindlichkeiten von Acetaldehyd und Formaldehyd, dann folgen Chloralhydrat, Furfurol und Resorcin, und am empfindlichsten sind die Reaktionen für die Kohlenhydrate und für Pyrogallol. Vergleicht man die Angaben der letzten Spalte der Tabellen XX und XXI, so wäre es klar, daß die Reaktionsempfindlichkeiten mit dem Reagens $AgNO_3 + NH_3 + KOH$ viel größer sind als diejenigen mit Fehlingscher Lösung. Es folgt ferner, daß mit wenigen Ausnahmen mit der Fehlingschen Lösung diejenigen organischen Verbindungen größere Reaktionsempfindlichkeit zeigen, die mit dem Reagens $AgNO_3 + NH_3 + KOH$ ebenfalls eine größere Empfindlichkeit aufweisen.

c) Die Jodoformreaktion. Eingehende Untersuchungen über die Jodoformreaktion der Verbindungen Alkohol, Acetaldehyd, Aceton und Milchsäure sind von I. M. Korenman[1]) ausgeführt worden. In Tabelle XXII (S. 208) sind die Resultate meiner Bestimmungen wiedergegeben, und zwar bei Auswertung der Reaktion als Fällungsreaktion.

Man ersieht daraus, daß die Empfindlichkeit der Jodoformreaktion für die verschiedenen organischen Verbindungen sehr verschieden ist, mit anderen Worten, es folgt aus diesen Angaben, daß es sich um eine Eigenschaft handelt, die spezifisch für die verschiedenen Verbindungen ist.

[1]) Diese Ztschrft. **93**, 335 (1933).

Was nun die Jodoformreaktion des Acetaldehyds anbetrifft, so weist sie einige Besonderheiten auf, die auf S. 103 auseinandergesetzt wurden.

Tabelle XXII.

Nr.	Verbindung	Empfindlichkeit der Reaktion mit 1 *ccm* 0,1 n-J-Lösung + 1 *ccm* n-KOH-Lösung	Empfindlichkeit der Reaktion mit 1 *ccm* 0,1 n-J-Lösung + 5 *ccm* n-KOH-Lösung
1	Äthylalkohol . . .	240	112
2	Aceton	1,21	1,21
3	Acetaldehyd . . .	?	?
4	Milchsäure	148,9	148,9

d) Reaktion mit Bromwasser. In Tabelle XXIII sind die Reaktionsempfindlichkeiten mit dem Reagens Bromwasser wiedergegeben.

Tabelle XXIII.

Nr.	Verbindung	Empfindlichkeit der Reaktion mit 5 *ccm* Bromwasser
1	Phenol	0,80
2	Anilin	1,00
3	Resorcin	25,00
4	Pyrogallol	—
5	Salicylsäure	0,75

Es folgt aus diesen Angaben, daß die Reaktionsempfindlichkeit mit der Zunahme der Zahl der Hydroxylgruppen abnimmt und daß die Reaktionsempfindlichkeiten für die Verbindungen Phenol, Anilin und Salicylsäure sehr ähnlich sind. Diese Tatsachen führen zu dem Schluß, daß die Radikale OH und NH_2 in dieser Hinsicht eine gleiche Rolle spielen und daß bei dem Vorhandensein einer OH-Gruppe das Radikal COOH keinen wesentlichen Einfluß auf die Empfindlichkeit der Reaktion mit Bromwasser ausübt.

Die angeführten Beispiele genügen, um zu zeigen, daß die Empfindlichkeitswerte der chemischen Reaktion für die verschiedenen organischen Verbindungen spezifisch sind. Die Bedeutung dieser Schlußfolgerung wird aus folgendem klar:

Es ist bekannt, daß die Reaktionen spezifisch und nichtspezifisch sein können. Eine Reaktion ist selbstverständlich um so wertvoller, je spezifischer sie ist. Die Zahl der spezifischen Reaktionen ist aber verhältnismäßig gering. Was nun die nichtspezifischen Reaktionen anbetrifft, so ist ihre Bedeutung zur Identifizierung einer gegebenen Ver-

bindung umso geringer, je mehr chemische Individuen durch sie erfaßt werden. Es erhebt sich nun die Frage, ob die nichtspezifischen Reaktionen in analytischer Beziehung wertvoller gemacht werden können.

Die vorliegenden Untersuchungen erlauben, diese Frage bejahend zu beantworten. Es folgt daraus, daß wie der Gefrierpunkt, die Siedetemperatur, das spezifische Gewicht usw. auch die Reaktionsempfindlichkeiten einer gegebenen Verbindung für ihre Identifizierung benutzt werden können.

Es ist aber zu berücksichtigen, daß die Reaktionsempfindlichkeit, ganz besonders der organischen Verbindungen, von mehreren Faktoren beeinflußt wird. Dieser Umstand kann jedoch die Ausnutzung der Reaktionsempfindlichkeit für den neuen Zweck begrenzen, nicht aber vereiteln. Denn ähnlich wie bei anderen Fällen ist es keine Schwierigkeit, zu besprechen, unter welchen Bedingungen gewisse Empfindlichkeitsbestimmungen ausgeführt werden müssen, damit sie zur Identifizierung der chemischen Individuen benutzt werden können.

Es sei zum Schluß noch auf folgendes hingewiesen. Die Reaktionsempfindlichkeiten, die in den Tabellen XX—XXIII zusammengestellt sind, können in zwei Gruppen geteilt werden: a) Reaktionen, bei welchen das Reagens mit der zu prüfenden Substanz eine neue organische Verbindung bildet. Hierher gehört die Reaktion mit Bromwasser. Dieser Art sind auch die Reaktionen mit Benzoylchlorid, mit Phenylhydrazinhydrochlorid usw. b) Reaktionen, bei welchen unabhängig von der chemischen Natur der zu prüfenden Substanz das Reaktionsprodukt, dessen Eigenschaften zur Empfindlichkeitsbestimmung benutzt werden, ein und dasselbe ist. Hierher gehören die Reaktionen mit Silberverbindungen, mit Fehlingscher Lösung, die Jodoformreaktion usw.

Es erhebt sich nun die Frage, wie die Tatsache zu erklären ist, daß die Empfindlichkeit dieser Reaktionen eine spezifische Größe ist. Die Antwort auf diese Frage ist verhältnismäßig leicht für die Reaktionen der ersten Gruppe zu geben. Größere Schwierigkeiten bietet die Beantwortung der Frage für die Reaktionen der zweiten Gruppe. Für diesen Zweck können zwei Annahmen gemacht werden: a) Die Vorgänge, welche zum gemeinsamen Reaktionsprodukt führen, sind Gleichgewichtsvorgänge, die in verschiedenem Grade bei den verschiedenen Reaktionen sich vollziehen; b) da bei den Reaktionen der zweiten Gruppe außer dem gemeinsamen Reaktionsprodukt auch andere Reaktionsprodukte entstehen, die verschieden für die verschiedenen organischen Verbindungen sind, so ist die Annahme berechtigt, daß die Spezifität der Empfindlichkeitswerte auf das Verhalten des gemeinsamen Reaktionsproduktes gegen die übrigen Reaktionsprodukte zurückzuführen ist.

Sofia (Bulgarien), Chemisches Institut der Universität.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. O. Fuchs.

Literatur. H. J. Emeléus und J. S. Anderson, Ergebnisse und Probleme der modernen Anorganischen Chemie. Übersetzt von K. Karbe. XI, 519 Seiten mit 55 Abbildungen. Verlag von Julius Springer, Berlin 1940. Preis geb. RM. 24.—.

Wenn jetzt, mitten im Kriege mit England, ein wissenschaftliches Buch englischer Autoren in deutscher Übersetzung erscheint, so muß es schon ein besonders gutes Buch sein, und es muß ein starkes Bedürfnis nach ihm in Deutschland bestehen. Daß dies hier der Fall ist, geht aus dem Geleitwort hervor, das G. Jander-Greifswald dem Werk mit auf den Weg gegeben hat. Die Verfasser selbst bezeichnen in ihrem Vorwort zur englischen Ausgabe „Modern Aspects of Inorganic Chemistry" als Aufgabe des Buches, einen Überblick über die Fortschritte einiger wichtiger Entwicklungszweige der anorganischen Chemie zu geben, die in den letzten zwei Jahrzehnten erzielt worden sind, und sie zur gesamten Chemie in Beziehung zu bringen. Sie behandeln verwandte Verbindungen und spezielle Gebiete und geben so einen Querschnitt durch das Gesamtgebiet. Die folgenden Ausführungen, die das Vorwort der englischen Ausgabe beschließen, sind von besonderem Interesse:

„Die Verfasser haben bewußt einen starken Nachdruck auf die physikalische und physikalisch-chemische Seite der anorganischen Chemie gelegt. Diese Gebiete und besonders das Studium des festen Zustandes werden in immer steigendem Maße einen bestimmenden Einfluß auf die Entwicklung der anorganischen Chemie gewinnen. Um eine Überlastung des Textes mit Literaturhinweisen zu vermeiden, sind vorwiegend einschlägige Monographien anerkannter Fachgelehrter und neuere Veröffentlichungen zitiert worden, so daß der interessierte Leser ohne Schwierigkeit die ältere Literatur finden kann. Wenn dieses Verfahren anscheinend dazu geführt hat, daß überwiegend ausländische — besonders deutsche — Untersuchungen herangezogen wurden, so kommt darin die verhältnismäßig starke Vernachlässigung zum Ausdruck, die die anorganische Chemie heute in England erfährt. Die Verfasser sehen ihr Hauptziel dann als erreicht an, wenn es ihnen gelungen sein sollte, das beschriebene Gebiet als eine noch aufnahmefähige experimentelle Wissenschaft darzustellen, die für die Entwicklung neuer experimenteller Verfahren und der Erforschung wenig bekannter Gebiete noch unbegrenzte Möglichkeiten bietet."

Die einzelnen Kapitel des Buches behandeln Atombau und Periodisches System; Atomgewicht und Isotopie; Molekularstruktur anorganischer Verbindungen; Koordinationsverbindungen und anorganische Stereochemie; Polysäuren und Silicate; Wasserstoff und die Hydride;

freie Radikale mit kurzer Lebensdauer; Nichtmetalloxyde und verwandte Stoffe; die neueste Chemie der Nichtmetalle; die Peroxyde und Persäuren; neuere Chemie der Metalle; Metallcarbonyle, -nitrosyle und verwandte Verbindungen; Intermetallische und Einlagerungsverbindungen; Reaktionen im flüssigen Ammoniak und verflüssigten Schwefeldioxyd; Radioaktivität und Atomzerfall.

Das Buch ist sehr anregend geschrieben und bietet eine Fülle interessanter Tatsachen, so daß sein Studium nur empfohlen werden kann.

H. Ulich, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. Mitbearbeitet von K. Cruse. XVI, 324 Seiten mit 79 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1940. Preis geb. RM 12.—.

Das kurze Lehrbuch der physikalischen Chemie von Hermann Ulich, dessen 1. Auflage an dieser Stelle[1]) vor 2 Jahren besprochen worden ist, liegt in 2. Auflage vor. Daß das Bedürfnis nach einer Neuauflage nach so kurzer Zeit vorliegt, ist ein Beweis dafür, daß das Lehrbuch sich viele Freunde erworben hat. Ein Vergleich der neuen Auflage mit der ersten zeigt, daß der Text sehr sorgfältig durchgesehen und verbessert worden ist. Es findet sich eine Reihe von Abänderungen und Zusätzen. Dabei ist der Umfang des Buches fast derselbe geblieben, und auch der Preis ist nicht erhöht worden. Nicht nur der Studierende, sondern auch der in der Praxis stehende Chemiker wird dieses Lehrbuch gern zur Hand nehmen, um sich über Fragen zu orientieren, die ihm ferner liegen. Sehr bequem ist z. B. auch die Tabelle der Formelzeichen, auf die man bei Gelegenheit gern zurückgreift. R. Fresenius.

Qualitative Analyse. Über die mikrochemische Trennung nichtflüchtiger Schwermetalle der Schwefelwasserstoffgruppe berichten B. S. Alstodt und A. A. Benedetti-Pichler[2]). Die Verfasser halten sich eng an den Analysengang nach A. A. Noyes und W. C. Bray[3]), wie aus Tabelle I, S. 214/215 näher zu ersehen ist. Nach diesem Verfahren gelingt es, noch 10 γ eines Elementes neben 500 γ eines der anderen nachzuweisen. Durch Ansetzen von Vergleichslösungen bekannten Gehaltes ist auch die quantitative Abschätzung der Mengen der erwähnten Elemente möglich.

Weitere Einzelheiten, insbesondere solche über das Auswaschen der Niederschläge, ersieht man aus der Originalarbeit.

N. Lövgren[4]) bemerkt, daß die Abscheidung des Zinns als komplexe Zinnphosphorsäure nach G. Vortmann und A. Metzl[5]) sich nicht nur für die quantitative Analyse eignet. Auch in einer qualitativen Trennung von den übrigen Gliedern der Arsengruppe kann sie mit Vorteil angewendet werden.

Zur Abtrennung von Phosphat-Ionen, die die Auffindung der Kationen der Ammoniumsulfidgruppe und der Erdalkalien erschweren,

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **115**, 427 (1938/39). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 294 (1939). — [3]) Qualitative Analysis for the Rare Elements (1927). — [4]) Svensk Kemisk Tidskrift **51**, 2 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 4815 (1939). — [5]) Diese Ztschrft. **44**, 525 (1905).

empfiehlt C. H. Liberalli[1]), die Probesubstanz mit Natriumcarbonat zu schmelzen[2]). Die Schmelze wird in Wasser aufgeweicht, die Lauge filtriert und der Rückstand, der die aufzusuchenden Kationen enthält, ausgewaschen. Die Phosphat-Ionen befinden sich zum größten Teil im alkalischen Filtrat.

Über sehr empfindliche Mikroreaktionen des metallischen Wismuts und Antimons berichtet G. Denigès[3]). Zur Ausführung des Nachweises benötigt man einige sehr feine Metallsplitter, die man durch vorsichtiges Abschaben größerer Gegenstände leicht erhält. Die Metallteilchen sammelt man auf einem Objektträger, benetzt sie mit alkoholischer Jodtinktur und bringt sie durch Erhitzen mit einer Sparflamme zur Reaktion. Es empfiehlt sich, die Behandlung mit Jodtinktur und das anschließende Erwärmen bis zur Trockne zu wiederholen.

Liegt metallisches Wismut vor, so bemerkt man bei 130—200facher Vergrößerung unter dem Mikroskop graue bis braunschwarze, rhombische Kryställchen von Wismutjodid; zuweilen sind sie mit scharlachrot gefärbten Krystallen des Wismutoxyjodides durchsetzt. Zur näheren Identifizierung setzt man das Wismutjodid Ammoniakdämpfen aus, wodurch sehr rasch das rotorange bis gelb gefärbte Ammoniakat gebildet wird: $BiJ_3 . 3\,NH_3$ (Rammelsbergsches Salz). Besonders schöne Krystallformen (Rhomben oder Hexaeder) dieses Salzes erhält man bei abermaliger Behandlung mit einem Tropfen Jodtinktur und anschließendem Erhitzen. Durch nachträgliche Behandlung mit Salzsäuredämpfen entsteht das braune Wismutjodid von neuem. Durch abwechselndes Räuchern mit Ammoniak und Salzsäuregas lassen sich die geschilderten Farbänderungen beliebig oft wiederholen. Statt Ammoniak können auch gasförmige Amine zur Anwendung gelangen, um den Farbumschlag nach Orange oder Gelb hervorzurufen. In Pyridin ist Wismutjodid mit gelber Farbe löslich; beim Eindampfen ergibt die erhaltene Lösung jedoch einen roten Rückstand.

Im Gegensatz zum Wismut ist das AntimonIII-jodid rötlich gefärbt. Unter dem Mikroskop beobachtet man bei 130—200facher Vergrößerung gelbe oder orangefarbene Rhomben und kleine Hexaeder, die bei nochmaliger Behandlung mit Jodtinktur und beim Antrocknen besonders schön hervortreten. Ammoniak- oder Amindämpfe entfärben die Verbindung gänzlich, während bei nachträglicher Behandlung mit Chlorwasserstoff die gelbrote Farbe des AntimonIII-jodids wieder zum Vorschein gelangt. Dieses löst sich in Pyridin ebenfalls unter Entfärbung auf.

Über die Nachfällung des EisenII-sulfids durch Kupfersulfid berichten I. M. Kolthoff und F. S. Griffith[4]). Aus einer Lösung, die 0,05 molar an Kupfersulfat, 0,0125 molar an EisenII-sulfat und höchstens 2 normal an Mineralsäure ist, fällt Schwefelwasserstoffgas neben Kupfersulfid wechselnde Mengen von Eisensulfid. Zum

[1]) Rev. quim. farmac. **3**, 31 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2307 (1938). — [2]) Siehe auch R. Fresenius, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 17. Aufl., S. 602, 603 (1919). — [3]) Compt. rend. **207**, 1358 (1938). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **60**, 2036 (1938).

Übersichtsschema zu Tabelle I.

Lösung (gegebenenfalls Filtrat der Thalliumgruppe) + 3 *cmm* 3 m-NH_4Cl-Lösung; zur Trockne dampfen.

Niederschlag I:

Filtrat II:

Niederschlag I A:

Zentrifugat I B:

Niederschlag II A:

Zentrifugat II B:

Ätherauszug I B 1:

Wäßrige Phase I B 2:

Niederschlag I B 2a:

Zentrifugat I B 2b:

Niederschlag I B 2a α:

Zentrifugat I B 2a β:

Niederschlag I B 2b α:

Zentrifugat I B 2b β:

Niederschlag I B 2a α_1:

Zentrifugat I B 2a α_2:

Niederschlag I B 2b β_1:

Filtrat I B 2b β_2:

Niederschlag I B 2a α_2':

Zentrifugat I B 2a α_2'':

Niederschlag I B 2b β_2'

Filtrat I B 2b β_2'':

Niederschlag I B 2b β_3:

Zentrifugat I B 2b β_4:

↓ **Te.**

↓ **Mo.**

↓ **Pb.**

↓ **III.**

↓ **Cu, Cd.**

↓ **Ir.**

↓ **Rh.**

Lösung (gegebenenfalls Filtrat der Thalliumgruppe) + 3 *cmm* 3 m-NH_4Cl; zur Trockne dampfen. Rückstand aufnehmen mit 15 *cmm* 2 m-HCl + 15 *cmm* H_2O unter Erwärmen; sofort H_2S einleiten. + 70 *cmm* H_2O; H_2S einleiten. Unter Druck 15 Min. im Wasserbad erhitzen. Nach Abkühlung zentrifugieren und die klare Lösung mit H_2S sättigen; Mischung 10 Min. unter Druck erhitzen; zentrifugieren:

Niederschlag I: Sulfide von Te, Mo, Ir, Rh, Pb, Bi, Cu, Cd. + 20 bis 40 *cmm* 12 m-HCl; 5 Min. auf dem Wasserbad erhitzen. + 4 bis 8 *cmm* 16 m-HNO_3; auf 70° erhitzen, bis sich der gesamte Niederschlag gelöst hat. Lösung zur Trockne abdampfen, Rückstand mit 10 bis 20 *cmm* 12 m-HCl aufnehmen und zur Fällung vorhandenen Selens mit SO_2 sättigen. Die klare Flüssigkeit wird mit H_2O (etwa 35—70 *cmm*) so verdünnt, daß sie etwa 2,7 molar an HCl wird. + SO_2; unter Druck im Wasserbad 15 Min. erhitzen:

Niederschlag I A: Mit 5 bis 10 *cmm* Königswasser erhitzen. Zentrifugieren; klare Lösung abdampfen, Rückstand in 0,5 *cmm* 2 m-HCl aufnehmen und 0,5 *cmm* festes CsCl zufügen: Cs_2TeCl_6. Unter dem Mikroskop beobachtet man citronengelbe, hexagonale Krystalle, die durch Zugabe von 0,1 *cmm* KJ-Lösung bräunlich werden. Mit mehr KJ entstehen amorphe braune „Körner". **Te.**

Zentrifugat I B: Zur Trockne abdampfen; nach Zugabe von 1 *cmm* 16 m-HNO_3 wieder eindampfen. Nach Erkalten nimmt man den Rückstand in 5 *cmm* 6 m-HCl auf und schüttelt die erhaltene Lösung 3mal mit je 50 *cmm* Äther aus. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit 5 *cmm* 6 m-HCl gewaschen:

Ätherauszug I B 1: Im Zentrifugenkonus zur Trockne abdampfen. Rückstand in der Gasflamme vorsichtig erhitzen: Blaufärbung deutet auf Mo, gegebenenfalls nach wiederholtem Abdampfen mit 2 *cmm* 6 m-HCl und nach Erhitzen. — Rückstand endlich in 2 *cmm* 6 m-HCl lösen; + 12 m-NH_4OH, bis alkalisch. Zentrifugieren und Zentrifugat weitgehend einengen. + 6 m-HCl, bis eben sauer; + 2 *cmm* 6 m-HCl; + 5 *cmm* H_2O; + 5 *cmm* m-KCNS: Gelbfärbung: Mo. Durch Reduktion mit einem Körnchen Zn geht die Färbung in eine kirschrote über. Endlich kann man mit H_2S durch Erhitzen unter Druck braunes MoS_3 erhalten: **Mo.**

Wäßrige Phase I B 2: Vorsichtig auf dem Wasserbad zur Trockne eindampfen. (Blaue Farbe des Rückstandes deutet noch auf Mo.) Rückstand in 1 *cmm* 6 m-CH_3COOH + 10 *cmm* H_2O lösen; + 5 *cmm* 3 m-$NaNO_2$. 5 Min. auf 60—70° erwärmen. Nach Abkühlung fügt man Anteile zu je 1 *cmm* 3 m-NaOH zu, bis die gesamte Flüssigkeit gegen Lackmus alkalisch reagiert. Zentrifugieren:

Niederschlag I B 2a: $Pb(OH)_2$, $Bi(OH)_3$, $Cu(OH)_2$, $Cd(OH)_2$. Falls sehr voluminös, wird er in annähernd 10—15 *cmm* 12 m-HCl gelöst. Lösung zur Trockne dampfen. Rückstand mit 1 *cmm* 6 m-CH_3COOH, 10 *cmm* H_2O und 3 *cmm* 3 m-$NaNO_2$ behandeln. Mischung wie unter I B 2 mit 3 m-NaOH fällen, zentrifugieren:

Niederschlag I B 2a *a*: Reine Hydroxyde von Pb, Bi, Cu, Cd. In 5—10 *cmm* 16 m-HNO_3 lösen. + 3 *cmm* 18 m-H_2SO_4. Auf dem Wasserbad bis auf etwa 3 *cmm* einengen unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft bis zur völligen Verjagung von HNO_3. Nach Abkühlung mit 10 *cmm* H_2O verdünnen und nochmals erkalten lassen. Nach weiteren 3 Min. wird zentrifugiert:

Niederschlag I B 2a a_1: $PbSO_4$. Entweder in bekannter Weise in $K_2PbCu(NO_2)_6$ überführen oder in 5—10 *cmm* 3 m-CH_3COONH_4 lösen und das Blei mit 1 *cmm* 1,5 m-K_2CrO_4 als $PbCrO_4$ ausfällen: **Pb.**

Zentrifugat I B 2a a_2: + 20 *cmm* 6 m-NH_4OH, wodurch die Reaktion alkalisch wird. Zentrifugieren:

Niederschlag I B 2a α_2': $Bi(OH)_3$. + 5 bis 10 *cmm* frisch bereiteter $NaSn(OH)_3$-Lösung: Schwarzer Niederschlag: Bi. Nach Zentrifugieren das metallische Wismut in 5 *cmm* 16 m-HNO_3 lösen; 1 Tropfen der erhaltenen Lösung auf einem Objektträger verdampfen; Rückstand in 2 m-HNO_3 lösen und diese Lösung zum Wismutnachweis als $Cs_3Bi_2J_9$ oder als $BiCo(CN)_6$ benutzen: **Bi.**

Zentrifugat I B 2a α_2'': Blaue Farbe deutet auf Cu. Zur näheren Identifizierung kann man aus einem Viertel der Lösung das Kupfer als $Cu_2Fe(CN)_6$ oder als $CuHg(CNS)_4$ niederschlagen. In dem restlichen Anteil des Zentrifugats wird Cd mit Hilfe bekannter Mikroreaktionen nachgewiesen: **Cu. Cd.**

Zentrifugat I B 2a β: Enthält noch: $Ir(NO_2)_6'''$ und $Rh(NO_2)_6'''$ und wird mit Zentrifugat I B 2b β vereinigt.

Zentrifugat I B 2b: + 5 *cmm* m-$NaHCO_3$:

Niederschlag I B 2b α: Wird mit Niederschlag I B 2a vereinigt und dort weiter untersucht.

Zentrifugat I B 2b β: $Ir(NO_2)_6'''$ und $Rh(NO_2)_6'''$. + 5 *cmm* 12 m-HCl; vorsichtig zur Trockne dampfen. Rückstand in 15 *cmm* H_2O lösen und 5 Min. auf dem Wasserbad erhitzen. + 20 *cmm* 10%ige $NaBrO_3$-Lösung; dazu so viel m-$NaHCO_3$-Lösung, bis alkalisch. 20 Min. auf dem Wasserbad erhitzen, zentrifugieren:

Niederschlag I B 2b β_1: grün: RhO_2, (IrO_2). Lösen in der Auflösung des Niederschlages I B 2b β_2' in HCl + HNO_3, und zwar unter Erwärmen.

Filtrat I B 2b β_2: Wird mit einem sehr kleinen Tropfen Br_2 versetzt; dazu so viel m-$NaHCO_3$, bis $p_H = 7{,}5$ [gegen Nitrazinpapier (nitrazine paper)]. 20 bis 30 Min. im Wasserbad erhitzen, zentrifugieren:

Niederschlag I B 2b β_2': Bläulich-schwarz: IrO_2, (RhO_2). Lösen in 6 *cmm* 12 m-HCl + 2 *cmm* 16 m-HNO_3.

Zur Trockne dampfen. + 1 bis 2 *cmm* 6 m-HCl; wieder eindampfen. Rückstand lösen in etwa 1 *cmm* 6 m-HCl u. 3 bis 5 *cmm* H_2O. Cl_2 einleiten; 5 Min. auf 50° erwärmen. + festem NH_4Cl bis zur Sättigung. Am Wasserbad 15 Min. erhitzen. Nach Abkühlung wieder Cl_2 einleiten; 30 Min. stehen lassen. Zentrifugieren:

Niederschlag I B 2b β_3: Schwarz: $(NH_4)_2IrCl_6$. Lösen in 5—10 *cmm* H_2O, auf einem Objektträger mit Urotropin versetzen. Unter dem Mikroskop: Rotbraune Oktaeder und Kreuze: **Ir.**

Zentrifugat I B 2b β_4: Zur Trockne dampfen. + 2 *cmm* 18 m-H_2SO_4 + 40 *cmm* H_2O. 5 Min. im Wasserbad erhitzen. + 15%iger $TiCl_3$-Lösung. Auf dem Wasserbad 1—2 Min. erhitzen. Niederschlag: Rh. Nach Zugabe von 15 bis 30 *cmm* 12 m-HCl leitet man Cl_2 ein und erhitzt gegebenenfalls unter Druck bis zur völligen Auflösung des Metalls. Gegebenenfalls wieder mit HCl + Cl_2 behandeln und unter Druck auflösen. Die völlig klare Lösung wird bis auf etwa 5 *cmm* eingeengt und in eine Capillare gebracht; nach Zugabe von 3—5 *cmm* $SnCl_2$-Lösung wird die Capillare beiderseitig zugeschmolzen und nach Durchschütteln ihres Inhalts 5 Min. in kochendem H_2O erhitzt: Gelblichrote bis tiefrote Färbung: **Rh.**

Filtrat I B 2b β_2'': Verwerfen.

Filtrat II: Einengen auf etwa 10 *cmm*; + 20 *cmm* 6 m-HCl; 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzen, H_2S einleiten und unter Druck im kochenden Wasserbad 30 Min. erhitzen. Nach Abkühlung wieder H_2S einleiten und 30 Min. im Dampfbad unter Druck erhitzen. Falls Niederschlag entsteht, abkühlen und zentrifugieren:

Niederschlag II A: Sulfide von Mo, Ir. + 5 bis 10 *cmm* 12 m-HCl; 5 Min. auf dem Wasserbad erhitzen. + 1 bis 2 *cmm* 16 m-HNO_3; auf 70° erwärmen, bis sich der Niederschlag gelöst hat. Die Lösung wird mit der Auflösung des Niederschlages I in HCl und HNO_3 vereinigt.

Zentrifugat II B: Dient zur Untersuchung der folgenden Gruppen.

Beweis filtrieren die Verfasser den Niederschlag, waschen ihn mit schwefelwasserstoffgesättigter 0,1 n-Salzsäure aus und bestimmen das restliche Eisen im vereinigten Filtrat durch Titration mit Dichromatlösung. Werden nur geringe Eisenmengen durch das Kupfersulfid mitgefällt, so wird der Niederschlag selbst auf Eisen untersucht.

Es wird beobachtet, daß um so mehr Eisensulfid nachgefällt wird, je länger das EisenII-Ion in Gegenwart von Schwefelwasserstoff mit Kupfersulfid und -sulfat in Berührung ist. Weiterhin nimmt die Nachfällung des Eisensulfids mit abnehmender Wasserstoff-Ionen-Konzentration zu, besonders bei einer Temperatur zwischen 70 und 95°. Die Hauptmenge des Eisensulfids wird hierbei in 15—30 Min. niedergeschlagen. Für die Bildung des Eisensulfids ist es gleichgültig, ob das EisenII-Ion vor oder nach der Ausfällung des Kupfersulfids durch Schwefelwasserstoff der Lösung zugesetzt wird; daher vermuten die Verfasser eine Nachfällung und nicht eine Mitfällung des Eisensulfids. Die Ursache hierzu liegt in der Bildung eines Chalcopyrites von der Formel: $CuFeS_2$, der durch X-Strahlen-Diagramm nachgewiesen werden kann.

Über das 2,4-Dinitro-α-naphthol oder Martiusgelb als spezifisches, mikrochemisches Reagens auf Thallium und Kobalt berichtet A. Martini[1]). Das neue Reagens wird in Pyridinlösung, verdünnt mit der 3fachen Raummenge an Wasser, angewendet. Zum Thalliumnachweis wird auf einen Objektträger ein Mikrotropfen (0,01 *ccm*) einer 0,1%igen Lösung des Nitrates und in nächster Nähe ein Mikrotropfen der Reagenslösung aufgesetzt. Nach Verrühren mit einem Glasstab bilden sich charakteristische, orangegelbe, nadelförmige Prismen, die in Garben- oder Sternform zusammengeschlossen sind. Die Erfassungsgrenze für Thallium beträgt 0,04 γ bei einer Empfindlichkeit von $1:10^5$. Fügt man nachträglich Kochsalzlösung zu, so lagern sich die Nädelchen um zu Würfeln, indem das schwerer lösliche ThalliumIchlorid gebildet wird.

Dieser Nachweis läßt sich umkehren, so daß Thalliumsalzlösung auch ein spezifisches Reagens auf Martiusgelb darstellt.

Versucht man Kobalt in einer 0,1%igen Lösung des Chlorides mit Martiusgelb nachzuweisen, so beobachtet man einen gelben Niederschlag. Dieser ist zunächst amorph, jedoch bilden sich nach einiger Zeit leicht orange gefärbte Krystalle in Form von Rosetten; letztere lagern sich weiterhin zu kurzen Prismen um. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,5 γ Kobalt bei einer Empfindlichkeit von $1:10^4$.

Da andere Metalle keine Fällung ergeben, so ist das Martiusgelb besonders zum Kobaltnachweis neben Nickel geeignet. Von einer Flüssigkeit, die an fester Substanz neben 99% Nickelnitrat 1% Kobaltchlorid in Lösung enthält, bringt man einen Makrotropfen (0,03 *ccm*) auf einen Objektträger und legt noch einige Asbestfasern zu, die durch die Flüssigkeit benetzt werden. Setzt man auf der linken Seite der Fasern einen Tropfen Dimethylglyoxim- und auf der rechten Martiusgelb-Lösung auf,

[1]) Mikrochemie 25, 9 (1938).

so färben sich die Fasern im ersteren Falle rot und im letzteren gelb. Mit dieser Reaktion werden Kobalt und Nickel zugleich nachgewiesen.

Über empfindliche Nachweise des Titans und Urans berichten N. A. Tananajew und A. Ginzburg[1]). Die auf Titan zu prüfende Lösung wird zur Entfernung von Silber und Quecksilber mit ZinnII-chloridlösung zum Sieden erhitzt, wobei gleichzeitig EisenIII zu EisenII reduziert wird. Man filtriert die Flüssigkeit durch Dekantation ab und versetzt das Filtrat mit Chromotropsäure: Eine kirschrote Färbung zeigt Titan an. Ist wenig Titan vorhanden, so ist sie nur schwach braun. Die Färbungen dürfen auch bei weiterer Zugabe (1—2 Tröpfchen) nicht verschwinden, jedoch werden sie durch Salpetersäure vernichtet. Die Empfindlichkeit beträgt 1 γ Titan je *ccm*.

Auf Uran bzw. auf Uranyl-Ionen prüft man mit gelbem Blutlaugensalz, das einen braunen Niederschlag oder eine entsprechende Färbung erzeugt. Jedoch müssen Kupfer- und Eisen-Ionen durch Zugabe von Kaliumjodid reduziert werden, um den Nachweis nicht zu beeinträchtigen; das hierbei in Freiheit gesetzte Jod wird nachträglich mit Natriumthiosulfat reduziert. Für die Empfindlichkeit geben die Verfasser 10 γ Uran je *ccm* an.

Sehr geringe Mengen Uran werden zweckmäßig in Gegenwart von EisenIII- oder TitanIV-Ionen mit Ammoniak als Ammoniumuranat niedergeschlagen, das an die gleichzeitig ausfallenden Hydroxyde des Eisens und Titans adsorbiert wird. Aus diesen wird das Uranat mit höchstens 1—2 *ccm* Essigsäure weggelöst und wie oben mit Kalium-EisenII-cyanid nachgewiesen. Besonders vorteilhaft ist die Adsorption an Titanhydroxyd, da dieses in Essigsäure gänzlich unlöslich ist; nachträglich kann man es in Salzsäure auflösen und mit Chromotropsäure nachweisen. Durch diese Reaktion ist es möglich, auch Titan neben Uran aufzufinden.

Über einen einfachen Mikronachweis des Kupfers mit Ölsäure berichten E. Heyman und Lucy F. Kerley[2]). Versetzt man 100 *ccm* Kupferlösung in der Verdünnung 10^4:1 und im p_H-Bereich 4,3—8 mit einem Tropfen Ölsäure, so erhält man bei vorsichtigem Rühren oder Aufkochen eine tief blaugrüne Färbung. Beträgt die Konzentration an Kupfer nur 1:10^6, so darf der p_H-Wert nur zwischen 5 und 8 schwanken; beim p_H-Wert 10 entsteht nur noch schwache Blaufärbung.

Gestört wird diese Reaktion durch EisenIII sowie durch größere Mengen von Mangan. Ersteres kann man jedoch mit einer gegen Lackmus neutralen Natriumtartratlösung maskieren.

Über eine charakteristische Reaktion des Dithiooxamids mit EisenII-Ionen berichtet G. Nilsson[3]). Löst man etwa 20—40 *mg* Dithiooxamid in 20 *ccm* 1,2—2,5 n-Natronlauge auf, so liefern 0,5—1 *ccm* dieser Reagenslösung mit ein oder zwei Tropfen neutraler oder eben saurer 0,05 m-EisenII-lösung eine blaue Färbung. EisenIII-salzlösungen, die

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **11**, 364 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 4103 (1938). — [2]) Analyst **64**, 502 (1939). — [3]) Analyst **64**, 501 (1939).

sogar nur 0,001 molar sind, reagieren noch deutlich mit der Reagensflüssigkeit, wenn man diese vorher mit wenig Natriumhyposulfit ($Na_2S_2O_4$) angesetzt hat. Reiner Eisendraht löst sich in dem alkalischen Reagens unter Blaufärbung der Flüssigkeit nur in Berührung mit amphoteren Metallen wie Zink oder Aluminium.

Den bekannten Kaliumnachweis als Tripelnitrit führen E. F. Kelm und J. A. Wilkinson[1]) in der Weise aus, daß die erdalkali- und ammoniumsalzfreie Probelösung zunächst zur Trockne eingedampft wird. Nach Aufnehmen des Rückstandes in einem Tropfen 0,1 n-Salzsäure versetzt man die Lösung mit je einem kleinen Krystall von Kobalt- und Bleinitrat. Nach Zugabe von 3—4 Tropfen gesättigter Natriumnitritlösung verrührt man die gesamte Masse, wobei sich die schwarzen Krystalle des Kalium-Blei-Kobalthexanitrits sofort ausscheiden.

O. Fuchs.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. E. S. Tomula.

Literatur. Heinrich Biltz und Wilhelm Biltz, Ausführung quantitativer Analysen. 3. Aufl. XVI, 414 Seiten mit 49 Abbildungen. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1940. Preis geb. RM 19.—.

Wohl allen unseren Lesern ist dieses ausgezeichnete Buch[2]) bekannt, viele von ihnen benutzen es häufig. Die neue Auflage, die nach nur drei Jahren vorliegt, ist wieder sehr sorgfältig durchgearbeitet und ergänzt worden. Neu ist ein sehr lesenswerter Anhang „Hinweis auf einige besondere Laboratoriumsunfälle", der sicher manchen Unfall verhindern wird. Der Umfang des Buches hat sich nur um die vier Seiten des Anhangs vermehrt. Das Buch gehört in die Bücherei eines jeden Analytikers.

R. Fresenius.

Über die Anwendung einer Pyrophosphatomanganisäure zur colorimetrischen Bestimmung des Mangans haben E. S. Tomula und V. Aho[3]) eine Arbeit veröffentlicht, über die im folgenden berichtet wird. MnganIII-orthophosphat ($MnPO_4.H_2O$) löst sich in heißer konz. Pyrophosphorsäure, wobei eine violette, in Wasser leicht lösliche Komplexverbindung entsteht. MnganIII-phosphat reagiert mit Pyrophosphorsäure schon bei etwa 100° C, wenn es sehr fein verteilt ist, sonst erst bei 130—150° C.

Mit Orthophosphorsäure reagiert MnganIII-phosphat erst bei Temperaturen, bei denen die Orthophosphorsäure sich unter Abspaltung von Wasser in Pyrophosphorsäure zu verwandeln beginnt. Wird aber das Entweichen von Wasser verhindert, z. B. dadurch, daß man das Reaktionsgemisch im geschlossenen Rohr erhitzt, so geht die Komplexbildung nicht vor sich, auch nicht oberhalb derjenigen Temperatur, bei der die

[1]) Proc. Iowa Acad. Sci. **43**, 169 (1936); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 193 (1939). — [2]) Vgl. diese Ztschrift. **82**, 87 (1930); **112**, 274 (1938). — [3]) Ann. Acad. Scient. Fenn. Ser. A. **52**, Nr. 4 (1939) und **55**, Nr. 1 (1940) (deutsch).

Orthophosphorsäure im offenen Gefäß in Pyrophosphorsäure übergeht. Metaphosphorsäure dürfte auch nicht in Frage kommen, weil Pyrophosphorsäure sich im offenen Gefäß erst bei etwa 300° in Metaphosphorsäure verwandelt.

Das dreiwertige Mangan geht in das Anion der Komplexverbindung ein. Bei der Elektrolyse einer derartigen verdünnten, wäßrigen Lösung wurde nämlich analytisch festgestellt, daß die Menge des dreiwertigen Mangans je Volumeneinheit der Flüssigkeit an der Anode während der Elektrolyse zunimmt, wenn die Kathodenflüssigkeit durch ein Diaphragma (Glasfiltertiegel) von der Anodenflüssigkeit abgesondert ist.

Die Beständigkeit dieser Komplexverbindung in wäßriger Lösung ist beschränkt. Nach 12—24 Stdn. beginnt sie sich zu zersetzen, wobei MnganIII-orthophosphat und Orthophosphorsäure entstehen. Die Beständigkeit der Komplexverbindung steigt mit dem Überschuß an Pyrophosphorsäure.

Aus einer H_2SO_4-haltigen Jodidlösung macht diese Komplexverbindung Jod frei, wie es nach Th. Heczko[1]) die einfachen MnganIII-salze tun. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$2\,Mn''' + 2\,J' \longrightarrow 2\,Mn'' + J_2.$$

Durch Titrieren des freigewordenen Jods mit Thiosulfatlösung kann man den Gehalt der Komplexverbindung an dreiwertigem Mangan bestimmen. In einer abgemessenen Menge der wäßrigen Lösung der in Frage stehenden Komplexverbindung wurde zuerst der gesamte Mangangehalt gravimetrisch nach W. Böttger[2]) durch Ausfällen als Mangan-ammoniumphosphat bestimmt, nachdem die Lösung zuvor bei Siedehitze nach Versetzen mit etwas HNO_3 mit Oxalsäurelösung reduziert worden war. In einer anderen, gleich großen Menge der Lösung wurde dann das dreiwertige Mangan jodometrisch titriert. Weil die beiden Methoden dasselbe Resultat gaben, so kann man annehmen, daß das Mangan in dieser Komplexverbindung ausschließlich im dreiwertigen Zustand vorhanden ist. Diese Beobachtung im Verein mit allen oben angeführten Feststellungen führt dazu, daß der Komplex als eine Pyrophosphatomanganisäure bezeichnet werden kann.

Da die violette Farbe der Pyrophosphatomanganisäure kräftig ist und da diese Verbindung sich in ihrer verdünnten wäßrigen Lösung bei genügendem Überschuß an Pyrophosphorsäure bei Abwesenheit von Reduktionsmitteln als ziemlich haltbar erwiesen hat, wurde ihre Eignung zur colorimetrischen Bestimmung des Mangans näher untersucht.

Zuerst wurde durch Vergleichen von Lösungen verschiedener Konzentration im Duboscq-Colorimeter die Frage untersucht, ob Pyrophosphatomanganisäure dem Lambert-Beerschen Gesetz gehorcht. Dabei wurde festgestellt, daß Lösungen der Pyrophosphatomanganisäure, deren Mn-Gehalt 2—40 *mg* auf 100 *ccm* beträgt, dem

[1]) Diese Ztschrft. **68**, 433, 434 (1926). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **43**, 424 (1904); siehe auch Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., II, 2, S. 1321 (1932).

genannten Gesetz folgen. Im zweiten Teil der Arbeit wird die Richtigkeit dieser Feststellung gesichert durch die Untersuchung der Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration der Lösungen.

Da die Extinktion, die gleich dem negativen (dekadischen) Logarithmus der Transparenz ist, wie die Gleichung:

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-E},$$

in der I_0 die ursprüngliche Intensität des Lichtes und I die Intensität des durchgegangenen Lichtes bezeichnet, es ausdrückt, das additive Maß der Lichtabsorption darstellt[1]), so muß die Kurve, die die Abhängigkeit ihrer Größe von der Konzentration der Lösung beschreibt, eine gerade Linie sein, wenn die betreffende farbige Substanz dem Lambert-Beerschen Gesetz folgt. Die Messungen wurden mittels des Universalcolorimeters von Leitz ausgeführt, indem die Lösungen verschiedener Konzentration (1,9—39,9 *mg* Mn/100 *ccm*) mit der „Graulösung", deren spezifische Extinktion 0,50 beträgt, verglichen wurden. In der Abb. 5 sind die Resultate graphisch dargestellt.

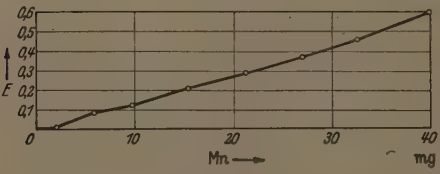


Abb. 5.

Bei diesen Messungen kam das Lichtfilter Nr. 5 (Opt. Schwerpunkt 509 mμ) zur Anwendung, weil durch besondere Messungen mit Hilfe des Universalcolorimeters, zu dem elf verschiedene monochromatische Lichtfilter gehören, nachgewiesen worden war, daß die Lichtabsorption für das dem Filter Nr. 5 entsprechende Licht am kräftigsten ist. Aus der Kurve ist unter der Berücksichtigung der Tatsache, daß der zweite Punkt von links wegen eines Beobachtungsfehlers zu hoch liegt, zu ersehen, daß die Pyrophosphatomanganisäure bei einem MnIII-Gehalt von etwa 2—30 *mg*/100 *ccm* das Lambert-Beersche Gesetz befolgt. Steigt aber der MnIII-Gehalt über 30 *mg*/100 *ccm*, so machen sich schon Abweichungen bemerkbar.

Damit die Pyrophosphatomanganisäure zur colorimetrischen Manganbestimmung verwendet werden kann, muß es ein Oxydationsmittel geben, mit dem man die $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen in Gegenwart von Pyrophosphorsäure zur MnIII-Stufe oxydieren kann. Nach S. Hirano[2]) ist $KBrO_3$ ein geeignetes Oxydationsmittel. Die Reaktion verläuft in saurer Lösung entsprechend der Gleichung:

$$BrO_3' + 6Mn^{\cdot\cdot} + 6H^{\cdot} \longrightarrow Br' + 6Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 3H_2O.$$

Da Pyrophosphorsäure im Überschuß vorhanden ist, bilden die $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen sofort nach ihrer Entstehung das violette, komplexe Anion. Mangan soll als Sulfat vorliegen und die Lösung muß etwas Schwefelsäure enthalten. Salzsäure darf nicht zugegen sein, denn sie reduziert die

[1]) J. Eggert, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 2. Aufl., S. 476-77 (1929). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. Japan **40**, 412 B (1937); vgl. auch diese Ztschrft. **114**, 347 (1938).

Pyrophosphatomanganisäure. Dasselbe tun auch die in der Reaktion entstehenden Br-Ionen. Die Br-Ionen müssen deshalb sofort gebunden werden, indem der Lösung etwas KCN zugesetzt wird. Die Benutzung des Kaliumcyanides gründet sich darauf, daß zuerst Bromat mit Br′-Ionen reagiert, wobei nach der Gleichung:

$$BrO_3' + 5Br' + 6H^{\cdot} \longrightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

molekulares Brom entsteht, das bei Gegenwart von Wasser nach folgender Gleichung dissoziiert wird:

$$Br_2 \rightleftarrows Br^{\cdot} + Br'.$$

Dabei gibt das positiv geladene Brom in saurer Lösung mit HCN Bromcyan:

$$Br^{\cdot} + HCN \longrightarrow BrCN + H^{\cdot}.$$

Wegen dieser Reaktion ist ein Überschuß an $KBrO_3$ notwendig.

Um nachzuweisen, daß die violette Lösung, die man durch Oxydation der $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen mit Bromat in Gegenwart von $H_4P_2O_7$, H_2SO_4 und KCN erhält, als Farbkörper dasselbe komplexe Anion enthält wie die beim Erhitzen des $MnPO_4.H_2O$ mit $H_4P_2O_7$ erhaltene violette Flüssigkeit, wurden die Extinktionswerte der beiden Lösungen für die allen Lichtfiltern des Universalcolorimeters entsprechenden Wellenlängen bestimmt und die auf Grund dessen erhaltenen Extinktionskurven miteinander verglichen. Die Kurven sind von gleicher Form. Daraus kann geschlossen werden, daß bei der Oxydation von $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen mit Bromat in Gegenwart von Pyrophosphorsäure dieselbe Komplexverbindung entsteht wie bei der Auflösung von $MnPO_4.H_2O$ in Pyrophosphorsäure unter Erhitzen, und zwar das komplexe Pyrophosphorsäurederivat des dreiwertigen Mangans.

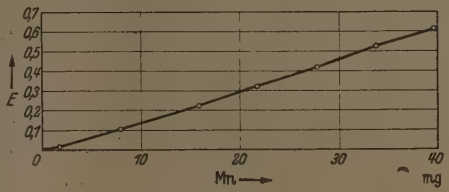


Abb. 6.

Weiter wurde die Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration der Lösungen für die durch Oxydation von $MnSO_4$ mit $KBrO_3$ in Gegenwart von $H_4P_2O_7$, H_2SO_4 und KCN erhaltenen Pyrophosphatomanganisäure-Lösungen, deren Gehalt an Mn zwischen 2,0 und 39,9 *mg*/100 *ccm* schwankte, nach dem im vorhergehenden erwähnten Verfahren untersucht. In Abb. 6 werden die Resultate graphisch dargestellt.

Es ergibt sich daraus, daß die Absorptionskurve in dem Konzentrationsgebiet 2—28 *mg* Mn/100 *ccm* eine gerade Linie ist; bei etwa 30 bis 40 *mg*/100 *ccm* zeigen sich jedoch Absorptionsstörungen.

Es wurde noch untersucht, inwieweit die Mengen an $H_4P_2O_7$, H_2SO_4, $KBrO_3$ schwanken dürfen, ohne das Ergebnis der Analyse zu gefährden. Dabei wurde gefunden, daß etwa 6 *ccm* $H_4P_2O_7$ und 4—6 *ccm* $^1/_6$ m-$KBrO_3$-Lösung je 100 *ccm* Analysenlösung, die wenigstens $1\frac{1}{2}$ molar in Bezug auf H_2SO_4 sein soll, geeignete Mengen sind.

Auf Grund der ausgeführten Untersuchungen wird folgendes Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung des Mangans angegeben. Die Analysenlösung, die etwa 2—40 *mg* Mangan als Sulfat enthält und deren Volumen höchstens 40 *ccm* (sehr verdünnte Lösungen werden durch Eindampfen konzentriert) beträgt, wird in einen Meßkolben von 100 *ccm* Inhalt gegeben. In den Kolben werden weiter 6 *ccm* konz. $H_4P_2O_7$, 10 *ccm* H_2SO_4 (1:1) und ½ bis 1 *ccm* 0,5 m-KCN-Lösung gegeben sowie zuletzt, bevor die durch das Zugeben der Säuren etwas warm gewordene Flüssigkeit sich wieder abgekühlt hat, 4—6 *ccm* $^1/_6$ m-$KBrO_3$-Lösung. Danach wird der Kolben bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und die Lösung unter Verwendung eines Lichtfilters, dessen optischer „Schwerpunkt" dem Wellenlängegebiet 492—509 $m\mu$ entspricht, im Colorimeter während der nächsten 12 Stdn. mit einer zweiten, ebenso bereiteten Lösung, die eine bekannte Menge Mangan enthält, verglichen.

Auch der Einfluß einiger farbiger Fremd-Ionen auf die Lichtabsorption der Pyrophosphatomanganisäure wird untersucht: die Resultate werden graphisch dargestellt. Dadurch wird exakt gezeigt, daß das Verfahren erfolgreich zur Bestimmung des Mangans verwendet werden kann, wenn die Analysenlösung beträchtliche Mengen dreiwertiges Eisen und kleine Mengen Kupfer und Nickel oder sehr wenig Kobalt enthält. Chrom darf jedoch nicht zugegen sein, denn es stört die Lichtabsorption sehr stark. Ansehnliche Mengen farbloser Ionen, wie $NH_4^{\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$, stören nicht. E. S. Tomula.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. W. Dehio.

Literatur. Hans Meyer, Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik. Dritter Band: Synthese der Kohlenstoffverbindungen. 2. Teil. Heterocyclen (in zwei Hälften). XXI, 1684 Seiten. Verlag von Julius Springer, Wien 1940. Preis geb. RM. 182.—.

Mit dem jetzt erschienenen zweiten Teil des dritten Bandes ist das große Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik von Hans Meyer abgeschlossen. Dieser zweite Teil ist wegen seines Umfanges in zwei Hälften geteilt worden; er behandelt in erschöpfender Darstellung die Heterocyclen. Dabei sind, wie auch in den vorhergehenden Bänden, nur direkte Synthesen aufgenommen worden. In der Hauptsache handelt es sich hierbei um Ringschlußsynthesen, wenn auch Verlängerung und Verzweigung von Seitenketten, Ringerweiterungen und Ringverengerungen bzw. Ringsprengungen und Umlagerungen bedeutungsvoll sein können. Für die Einteilung der Heterocyclen ist maßgebend, wieviel Sauerstoffatome, wieviel Stickstoffatome, Sauerstoff- und Stickstoffatome usw. die verschiedenen Ringsysteme enthalten. Sie ist so klar und übersichtlich, daß sich eine Aufzählung der einzelnen Abschnitte und Kapitel erübrigt. Durch das jetzt vollständig vorliegende Werk hat die organisch-chemische Literatur eine wesentliche Bereicherung erfahren.

L. Kofler, Mikroskopische Methoden zur Identifizierung organischer Substanzen. Nr. 36 der Beihefte zu der Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker, A.: „Angewandte Chemie" und B.: „Die Chemische Fabrik". 31 Seiten mit 28 Abb. Verlag Chemie, Berlin 1940. Preis geh. RM. 3.20.

Schmelzpunktbestimmungen unter dem Mikroskop sind schon früher vereinzelt empfohlen worden zum Studium flüssiger Krystalle für Polymorphie-Untersuchungen, aber erst durch die Arbeiten von L. Kofler hat die Mikrobestimmung von Schmelzpunkten Bedeutung erlangt. In dem Buch „Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie" hat Kofler gemeinsam mit seiner Gattin über diese Methode und ihre Anwendung zusammenfassend berichtet. In der vorliegenden Schrift werden zunächst die Mikroschmelzpunktapparate und ihre Handhabung, die Herstellung des mikroskopischen Präparates und das Verhalten der verschiedenartigen Substanzen beschrieben. In einem weiteren Abschnitt wird auf die Bedeutung des Brechungsexponenten der Schmelze hingewiesen, der als Kennwert in vielen Fällen herangezogen werden kann. Sorgfältig ausgesuchte und durchgearbeitete Übungsbeispiele zur Einarbeitung in die Methodik sowie Tabellen mit den Schmelzpunkten von nahezu 300 wichtigen organischen Substanzen, einerseits nach ihren Bezeichnungen, andererseits nach ihren Schmelzpunkten geordnet, bilden den Schluß der Schrift. Die von Kofler empfohlene Methode ist auch dann von großem Wert, wenn man nicht durch Mangel an Substanz gezwungen ist, mikrochemisch zu arbeiten; Kofler empfiehlt die Mikromethode an Stelle der bisher üblichen Bestimmung im Capillarröhrchen ganz allgemein, weil sie der Schmelzpunkt-Makrobestimmung überlegen ist. R. Fresenius.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Zur Bestimmung der Asche in organischen Verbindungen haben A. K. Norton, G. L. Royer und R. Kögel[1]) einen Verbrennungsofen konstruiert, der sich an den von Pregl konstruierten anlehnt. Mit dem neuen Ofen lassen sich die Verbrennungen schnell auf mikrochemischem Wege automatisch durchführen. Der neue Ofen ist so eingerichtet, daß man sowohl eine als auch zwei Quarzröhren gleichzeitig zur Verbrennung benutzen kann. Die zu veraschende Substanz wägt man in ein Platinschiffchen ein und bringt es an einem Ende der Quarzröhre in einen Platinzylinder nach H. K. Alber[2]) und H. I. Coombs[3]). Da der Rückstand einer Einwage von 100—150 *mg* oft nur 0,1 *mg* beträgt, so ist das Leergewicht des Platinschiffchens und des Platinzylinders sehr genau festzustellen. Das Schiffchen und der Zylinder werden in das Verbrennungsrohr gesteckt, welches aus dem Ofen herausragt. Durch eine besondere Vorrichtung wird das Rohr dann so weit hereingeschoben, daß beide in den Ofen gelangen. Von dem Augenblick an beginnt man

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 12, 121 (1940). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. 108, 107 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. 82, 259 (1930).

mit der Verbrennung, die unter Durchleiten von Sauerstoff in 20 Min. zu Ende geführt wird. Man nimmt den Zylinder mit dem Schiffchen heraus, läßt beide 5 Min. abkühlen und wägt sie.

Die Bestimmung des Leergewichtes des Zylinders und des Schiffchens führt man in der Weise durch, daß man den Durchschnitt von zwölf verschiedenen Wägungen mit einer jedesmaligen Erhitzungsdauer von 20 Min. nimmt, wobei der Unterschied der einzelnen Wägungen nicht mehr als $\pm$ 0,01 *mg* betragen soll. Bei Makroverbrennungen unter Benutzung eines größeren Porzellanschiffchens betrug der Unterschied zwischen den einzelnen Leergewichtsbestimmungen $\pm$ 0,0004 *g*, wobei das Schiffchen noch jedesmal 7 Stdn. lang auf 5—600° erhitzt wurde. W. Dehio.

Eine Methode zur Analyse von Naphthensäuren haben J. R. M. Klotz und Edwin R. Littmann[1]) ausgearbeitet. Man wägt 2—3 *g* der Probe auf Milligramme genau ein und löst dieselben in 25 *ccm* Alkohol, worauf man sie mit 0,5 n-Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert. Dann verdünnt man die Lösung mit 25 *ccm* Wasser und führt sie in einen Scheidetrichter von 250 *ccm* über. Man schüttelt die Lösung zweimal mit je 15 *ccm* Petroläther aus und bringt die wäßrige Flüssigkeit in einen vorher mit Alkohol ausgeschwenkten Scheidetrichter. Hier säuert man sie mit 15 *ccm* 10%iger Schwefelsäure an und schüttelt sie mit 25 *ccm* Petroläther aus. Die wäßrige Flüssigkeit trennt man ab und filtriert den Petroläther durch ein trocknes Filter in einen gewogenen und mit Glasstopfen versehenen Erlenmeyerkolben. Den Scheidetrichter spült man mit 10 *ccm* Petroläther nach und gibt auch diese auf das Filter. Den Petroläther verdunstet man auf dem Dampfbad und trocknet zuletzt den verbleibenden Rückstand auf einem Sandbad von 110—115° C. Nach einer Erhitzungsdauer von 2 Stdn. wägt man den Kolben. Darauf erhitzt man wieder 30 Min. und wiederholt die Wägung und das Erhitzen bis zum konstanten Gewicht. Nach der letzten Wägung löst man die Naphthensäure in 25 *ccm* Alkohol und titriert dieselbe wieder wie im Anfang.

Bei einer Vermeidung mechanischer Verluste müssen die erste und die letzte Titration übereinstimmen, und das Gewicht der wiedererlangten Naphthensäuren müßte ihren wahren Gehalt in der Probe angeben. Da aber solche mechanischen Verluste unvermeidlich sind, muß das Gewicht der erhaltenen Naphthensäuren korrigiert werden.

Ist das Gewicht der zuletzt gewogenen Naphthensäuren frei von neutralen Bestandteilen, so sind die mechanischen Verluste proportional der Differenz zwischen der ersten und der letzten Titration, und man erhält den Totalgehalt an Naphthensäuren aus der Formel:

$$\frac{\%\ \text{Säuren (regenerierte)} \times \text{erste Titration}}{\text{Endtitration}} = \%\ \text{an Gesamtsäure.}$$

W. Dehio.

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 76 (1940).

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. W. Dehio.

Literatur. Handbuch der Lebensmittelchemie. Begründet von A. Bömer, A. Juckenack, J. Tillmans. Herausgegeben von E. Bames, B. Bleyer, J. Großfeld. 8. Band. Wasser und Luft. 3. Teil: Untersuchung und Beurteilung des Wassers III. X, 347 Seiten mit 52 Abbildungen. Schriftleitung: B. Bleyer und S. W. Souci. Verlag von Julius Springer, Berlin 1941. Preis geb. RM 48.50.

Nunmehr hat der 8. Band des Handbuches der Lebensmittelchemie[1]), der die wichtigen Kapitel Wasser und Luft behandelt, seinen Abschluß gefunden. Der jetzt vorliegende dritte Teil bringt die Untersuchung und Beurteilung der Mineralwässer und der Peloide sowie die deutsche Gesetzgebung über Wasser (Tafelwasser-Verordnung). Der Abschnitt „Charakteristik, Untersuchung und Beurteilung der Mineralwässer", den R. Fresenius unter Mitwirkung von W. Dick und W. M. Hartmann verfaßt hat, stellt in seinem analytischen Teil eine Neubearbeitung des Abschnittes „Untersuchung von Mineralwasser" in der vierten Auflage des bekannten Handbuches von J. Koenig, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, dar. In diesem Abschnitt hat L. Grünhut seinerzeit die jahrzehntelangen Erfahrungen des Chemischen Laboratoriums Fresenius zu Wiesbaden niedergelegt, dessen Mitarbeiter er lange Zeit gewesen ist. Da die Verfasser demselben Laboratorium angehören und dessen Überlieferung pflegen, haben sie die von vielen Seiten gewünschte Bearbeitung durchgeführt. Der zweite große Abschnitt des vorliegenden Teilbandes behandelt die Charakteristik, Untersuchung und Beurteilung der Peloide (Torfe, Schlamme, Erden). Er stammt aus der Feder von S. W. Souci und enthält auch Beiträge von W. Benade. Beide Forscher haben sich auf dem von ihnen bearbeiteten Gebiet durch eigene Veröffentlichungen bestens bekannt gemacht.

Den Schluß des Teilbandes bildet der von H. Holthöfer bearbeitete Abschnitt „Deutsche Gesetzgebung über Wasser (Die Verordnung über Tafelwasser)".

Da sich die Teilung des 8. Bandes leider nicht hat umgehen lassen, steht das von R. Kampe verfaßte Kapitel „Hydrologie, mit besonderer Berücksichtigung der Mineralquellen", im zweiten Teilband. Da dieses Kapitel für alle Chemiker, die sich mit der Analyse von Mineralquellen befassen, ebenfalls von Interesse ist, sei hier nachdrücklich darauf hingewiesen. R. Fresenius.

Alkohol und Branntweinindustrie. Die verschiedenen Methoden der Alkoholermittlung bespricht C. Luckow[2]). Als bequemste

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **93**, 48 (1933); **96**, 223 (1934); **101**, 119 und 442 (1935); **106**, 225 (1936); **113**, 296 (1938); **115**, 454 (1938/39); **117**, 74 (1939); **120**, 353 (1940). — [2]) Pharm. Zentralhalle **78**, 499 (1937).

Methode dient die Spindelung mit dem Alkoholometer, die auch genügend exakte Werte liefert, wenn man sich genauer und in Zehntelprozente eingeteilter Spindeln bedient. Solche haben allerdings nur einen beschränkten Meßbereich, z. B. von 32—42 Vol.-Prozent, gewähren aber auch den Vorteil, daß man die Mischung nicht auf eine bestimmte Temperatur einzustellen braucht, sondern daß man mit Hilfe einer Umrechnungstabelle die abgelesenen Prozente auf die Normaltemperatur umrechnen kann. Die Spindelung ist allerdings nur bei extraktfreien alkoholischen Flüssigkeiten anzuwenden. Ebenso ist es auch bei der Dichtebestimmung mit der Mohr-Westphalschen Waage, die aber im Gegensatz zur Spindelung umständlicher ist und auch keine besseren Resultate gewährleistet, als sie bei Benutzung von Präzisions-Alkoholometern erzielt werden. Wo es sich darum handelt, sehr genaue Alkoholbestimmungen auszuführen, bedient man sich des Pyknometers, zu dessen Benutzung jedoch genaue analytische Waagen erforderlich sind. Auch die Alkoholermittlung mittels des Refraktometers, mit der ebenso wie mit dem Pyknometer der Alkoholgehalt auf Hundertstelprozente festgestellt werden kann, erfordert nicht nur die Anschaffung spezieller Präzisionsapparate, sondern auch besondere Fertigkeiten in deren Handhabung. Anschließend erwähnt Luckow auch das Ebullioskop oder Ebulliometer, bei dem der Alkoholgehalt von Weinen aus ihrer Siedetemperatur berechnet wird. Bei dieser in Westeuropa oft gebräuchlichen Methode werden die Alkoholgehalte entweder nach dem Erfinder der Apparatur als Malligandprozente oder nach deren Hersteller als Sallerongrade bezeichnet.

Den Nachweis von Spuren von Erdölprodukten in rektifiziertem Sprit führt W. Abramowitsch[1]) durch die Geschmacksprobe aus. Dazu wird der Sprit auf 40% verdünnt und mit etwas Mineralwasser versetzt und gekostet. Auch kann man noch Spuren durch Abdestillieren und durch Auffangen des Vorlaufs in Wasser dadurch erkennen, daß sich dann beim Schütteln eine trübe Emulsion bildet.

Zur Untersuchung von Rum geben Hubbard, Ch. Pluvinage und P. H. Zizine[2]) eine Analysenmethode an. In der Arbeit findet sich auch eine Zusammenstellung der in Frage kommenden Literatur.

Eine Methode zur Bestimmung der Verzuckerungsfähigkeit von Malz ohne Fehlingsche Lösung gibt N. Tarassowa[3]) an. Man zerreibt 2 *g* Grünmalz und spült sie in einen Meßkolben von 250 *ccm*, den man mit Wasser auffüllt. Dann erwärmt man die Mischung 5 Min. auf 60°, kühlt sie ab und filtriert sie. Vom Filtrat verdünnt man einen Teil mit dem gleichen Volumen Wasser, gibt in fünf Reagensgläser je 5 *ccm* 1%ige Stärkelösung und in diese je 2, 3 usw. *ccm* des verdünnten Filtrates bis zu 6 *ccm* Malzauszug. Die ganze Serie läßt man 15 Min. bei

[1]) Branntwein-Ind. (russ.) **55**, Nr. 7, 28 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 254 (1939). — [2]) Bull. Ass. Chimistes **55**, 307 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 440 (1938). — [3]) Branntwein-Ind. (russ.) **14**, Nr. 6, 29 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 756 (1938).

60° stehen, kühlt dann ab und setzt zu den Proben 6—8 *ccm* 1%ige Jodlösung hinzu. Man beobachtet die Farbe bei gleichem Meniscus, wobei eine gelbe oder hellbraune Farbe die volle Verzuckerung angibt.

Zum selben Zwecke gibt W. Dorfman[1]) eine Schnellmethode an, nach der man 12 *g* des gemahlenen Malzes mit 100 *ccm* warmen Wassers von 60° übergießt und die Mischung 2 Min. bei dieser Temperatur erhält. Darauf kühlt man sie schnell auf 20° ab und filtriert durch ein Faltenfilter. Das Filtrat verdünnt man auf das Doppelte mit Wasser. Außerdem erwärmt man 100 *ccm* einer 2%igen Stärkelösung, die man mit 50 *ccm* Wasser verdünnt, auf 64° und versetzt die Lösung mit 13,5 *ccm* des verdünnten Malzauszuges. Man verzuckert 4 Min. bei 60° und gibt dann 15 *ccm* 0,1 n-Natronlauge hinzu. In einer Serie Reagensgläser verdünnt man je 2 *ccm* Fehlingscher Lösung mit 3 *ccm* Wasser, setzt zu diesen Verdünnungen steigende Mengen der verzuckerten Lösung hinzu und stellt darauf die Reagensgläser auf 10 Min. in ein kochendes Wasserbad. Die Verzuckerungsfähigkeit schätzt man nach J. Effront[2]).

Eine Methode zur schnellen Bestimmung der Diastasewirksamkeit in der Maische hat W. Dorfman[3]) ausgearbeitet. Man mischt 15 *ccm* einer doppelt verdünnten Stärkelösung (1:300) mit 5 *ccm* der filtrierten Maische und stellt die Mischung auf 6 Min. in ein Wasserbad von 29°, dann kühlt man schnell ab und setzt 2 *ccm* einer Jodlösung hinzu, die man sich durch Verdünnen einer 1%igen Jodlösung mit Wasser im Verhältnis von 1 + 15 herstellt. Derjenige Farbton, der im Augenblick der Zugabe der verdünnten Jodlösung auftritt, ist maßgebend für die Beurteilung.

Eine Nachprüfung verschiedener Methoden zur Bestimmung der diastatischen Kraft von Grünmalz haben D. Klimowski und S. Staschko[4]) ausgeführt. Nach ihren Untersuchungen hängt die Bestimmung der diastatischen Kraft sehr von der Konzentration des Malzextraktes und der angewendeten Temperatur ab, wobei eine Erhöhung der letzteren die Empfindlichkeit der Methode stark steigert. Die Aktivität des Malzextraktes wird nicht nur durch Natriumchlorid, sondern auch durch Pepton, Schwefelwasserstoff und noch andere Stoffe erhöht.

Zur Bestimmung des Stärkegehaltes von Grünmalz benutzt R. Goldfarb[5]) eine Modifikation der Methode von Merker. 10 *g* Gerstengrünmalz übergießt man mit 70 *ccm* destilliertem Wasser, hält die Mischung 15 Min. lang im Wasserbad bei 70° und gibt sie dann in einen Kolben von 200 *ccm*. Man kühlt ab und setzt 10 *ccm* Bleiacetatlösung hinzu, schüttelt gut um und fügt noch 5 *ccm* einer 20%igen Lösung von Kalium- oder Natriumhydrogenphosphat hinzu, füllt auf und filtriert in einen

[1]) Branntwein-Ind. (russ.) **15**, Nr. 2, 17 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 973 (1938). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **35**, 616 (1896). — [3]) Branntwein-Ind. (russ.) **15**, Nr. 2, 19 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 973 (1938). — [4]) Branntwein-Ind. (russ.) **15**, Nr. 3, 25 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2662 (1938). — [5]) Branntwein-Ind. (russ.) **15**, Nr. 2, 4 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1691 (1938).

trockenen Kolben. Bei Hafergrünmalz verzuckert man 20 Min. bei 70° und gibt außerdem 6 *ccm* Malz-Glycerinauszug hinzu. Bei Hirsegrünmalz wird die Stärke durch Kochen auf dem Drahtnetz verkleistert, dann kühlt man auf 55° ab und gibt nun 6 *ccm* Malz-Glycerinauszug hinzu. Die Verzuckerung führt man auch hier bei 70° innerhalb von 20 Min. durch. Auf völlige Verzuckerung prüft man bei allen Versuchen mit Jod. Zur Bestimmung der Glucose pipettiert man 50 *ccm* der filtrierten Flüssigkeit ab, setzt 10 *ccm* Salzsäure (D 1,19) hinzu, hydrolysiert, neutralisiert danach und füllt die neutrale Flüssigkeit auf 500 *ccm* auf. In dieser Flüssigkeit bestimmt man die Glucose nach Kjeldahl oder nach J. H. Lane und L. Eynon[1]), wobei der zugegebene Malz-Glycerinauszug berücksichtigt werden muß. Zur Berechnung des Stärkegehaltes multipliziert man die gefundene Menge Glucose mit 0,9 und zieht davon die in Lösung gehenden Pentosane ab.

Nach Untersuchungen, die Mircea V. Ionescu und L. Gaál[2]) ausgeführt haben, sind nachfolgende chemische Methoden zur Bestimmung der Glucose in den durch Verzuckerung der Cerealienmehle erhaltenen Maischen in abnehmender Reihenfolge geeignet: a) Willstätter-Schudel-Kolthoff-Bougault; b) Willstätter-Schudel-Kolthoff; c) Bertrand; d) Bruhns; e) Steinhoff. Die Methoden, die unter a und b genannt sind, geben leicht zu hohe Resultate, da die in den Maischen enthaltenen Proteinstoffe oder deren hydrolytische Spaltungsprodukte bei ihnen mit oxydiert werden. Auch ist bei diesen Methoden eine Klärung mit Bleiacetat nicht gut anwendbar, da die Glucose teilweise mitgefällt wird. In bezug auf Einfachheit, Billigkeit und Schnelligkeit sind die Methoden in der Reihenfolge b, a, e, d, c zu ordnen.

Zur Bestimmung von Maltose und von Dextrinen in der reifen Maische macht M. Lukaschewskaja[3]) einige Vorschläge. An Stelle der Klärung mit Bleiacetat schlägt Lukaschewskaja vor, eine Filtration bis zur völligen Klärung vorzunehmen. Zur Bestimmung der Maltose füllt man 40 *ccm* der klaren Lösung auf 100 *ccm* auf und bestimmt darin die Maltose nach der Methode von J. H. Lane und L. Eynon (s. o.).

Zur Dextrinbestimmung mischt man in einem Erlenmeyerkolben 16 *ccm* der klaren Lösung mit 25 *ccm* destilliertem Wasser, setzt dann unter Umrühren 1,5 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) hinzu und kocht 3 Min. Dann neutralisiert man die Flüssigkeit mit Natronlauge und führt sie in einen 100 *ccm*-Meßkolben über, wo man sie auffüllt. In dieser aufgefüllten Lösung bestimmt man die Dextrose ebenfalls nach der Methode von Lane und Eynon. Der Arbeit ist eine Tabelle beigegeben, aus der man die Volumprozente an Maltose und Glucose ablesen kann.

Zur Ausfällung der Eiweißstoffe bei der Stärkebestimmung im Korn nach der Methode von E. Ewers[4]) benutzt I. Nikolajew[5])

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **75**, 307 (1928). — [2]) An. Inst. Cercetâri agronom. României **8** (7), 453 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2278 (1937). — [3]) Branntwein-Ind. (russ.) **15**, Nr. 2, 20 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 973 (1938). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **59**, 36 (1920). — [5]) Branntwein-Ind. (russ.) **15**, Nr. 1, 29 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1148 (1938).

eine 30%ige Lösung von KaliumeisenII-cyanid und eine 15%ige Lösung von Zinksulfat. Der durch diese Zusätze entstehende Niederschlag reißt die Proteine mit.

Zur Bestimmung der Pektinstoffe gibt I. M. Litwak[1]) folgende Arbeitsweise an: 8—10 *g* frische oder 2 *g* getrocknete Rüben oder 8—10 *g* Rübensaft oder 3—5 *g* Dicksaft übergießt man mit 100 *ccm* 12%iger Salzsäure und destilliert nach Tollens bis zu 200 bis 250 *ccm* Destillat, die man mit 12%iger Salzsäure auf 300 *ccm* auffüllt. Dann versetzt man 100 *ccm* der Mischung mit 25 *ccm* einer 0,1 n-Bromid-Bromatlösung und läßt 1 Stde. vor Licht geschützt stehen. Nun fügt man 10 *ccm* einer 10%igen Kaliumjodidlösung hinzu und titriert mit einer 0,1 n-Thiosulfatlösung gegen Stärke. Gleichzeitig führt man einen Blindversuch mit 100 *ccm* reiner 12%iger Salzsäure aus. Die Methode beruht auf den Umsetzungen:

$$\text{Pentose} \longrightarrow \text{Furfurol} + 3\,H_2O$$

$$KBrO_3 + 5\,KBr + 6\,HCl = 3\,Br_2 + 6\,KCl + 3\,H_2O$$

$$C_5H_4O_2 + 3\,Br_2 = C_5H_4O_2Br_4 + Br_2;\ Br_2 + 2\,KJ = 2\,KBr + J_2.$$

In ähnlicher Weise führt Litwak[2]) auch die Bestimmung von Furfurol, Pentosen und Pentosanen aus. Zur Furfurolbestimmung versetzt man 3 *g* des gemahlenen Korns in einem Kolben von 300 bis 350 *ccm* mit 100 *ccm* 12%iger Salzsäure. Zur Bestimmung der Pentosen und der Pentosane geht man von 10 *g* Korn aus und benutzt eine 15%ige Salzsäure. Man verbindet den Kolben mit einem Destillationsaufsatz und führt außerdem durch den Stopfen noch einen Tropftrichter. Dann destilliert man auf dem Drahtnetz normal je 30 *ccm* ab, wobei man nach jeder Entnahme wieder 30 *ccm* Salzsäure zufließen läßt, ohne daß dabei das Kochen der Flüssigkeit unterbrochen wird. Die vereinigten Destillate füllt man mit 12%iger Salzsäure auf 300 *ccm* auf und bringt davon 100 *ccm* in einen Erlenmeyerkolben. Ebenso gibt man 100 *ccm* 12%ige Salzsäure in einen zweiten Kolben. Dann setzt man beiden Flüssigkeiten je 25 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung zu und läßt sie 1 Stde. vor Licht geschützt stehen. Nach weiterem Zusatz von je 10 *ccm* einer 10%igen Kaliumjodidlösung titriert man die Flüssigkeiten mit 0,1 n-Thiosulfatlösung gegen Stärke. Zur Bestimmung der Pentosane in Gerste und Hafer schreibt Litwak eine Zugabe von 35 *ccm* der 0,1 n-Bromatlösung vor. W. Dehio.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius.

Eine Methode zur Bestimmung des Zersetzungsgrades von Torf hat I. I. Grunin[3]) ausgearbeitet. 1 *g* Torf kocht man 3—5 Min. lang in 50 *ccm* Wasser, versetzt mit 50 *ccm* kochender Natronlauge (40 *g* Natrium-

[1]) Soviet Sugar (russ.) 1936, Nr. 11, S. 40; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4031 (1937). — [2]) Branntwein-Ind. (russ.) **15**, Nr. 2, 7 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1691 (1938). — [3]) Torf-Ind. (russ.) **1938**, Nr. **10**, 21; durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 3831 (1939).

hydroxyd/*l* Wasser), kocht 3—4 Min., filtriert heiß durch ein dreifaches Filter, wäscht dreimal, versetzt das Filtrat mit 10—12 *ccm* Salzsäure (D 1,19), läßt 2—3 Min. stehen, filtriert den koagulierten Humus und trocknet bis zur Gewichtskonstanz. Zur Kontrolle versetzt man 100 *ccm* der alkalischen Humuslösung mit 25—55 *ccm* Permanganatlösung (3,6 *g*/*l* Wasser), kocht 15—30 Min. lang und titriert den Permanganatüberschuß mit Oxalsäure zurück. K. Fresenius.

Über die annähernde Bestimmung von Rotenon in Derriswurzeln haben R. S. Cahn und J. J. Boam[1]) eine weitere Arbeit veröffentlicht[2]).

Neuerdings hat H. A. Jones[3]) gezeigt, daß die Reinheit des Rotenon-Tetrachlorkohlenstoffsolvats durch Umwandlung dieses Solvats in das Dichloressigsäuresolvat und Titrieren der Säure in letzterem bestimmt werden kann. Die Verfasser bestätigen, daß das Dichloressigsäure- und das Alkohol-Wiederherstellungsverfahren wesentlich gleichlautende Ergebnisse liefern. Die Dichloressigsäuremethode liefert die Ergebnisse rascher, erfordert aber mehr Handgeschicklichkeit.

Die Verfasser bemerken ferner, daß ihre früheren Berechnungen[4]) von der Gesamtzusammensetzung des Derrisextraktes nicht ungültig geworden sind, da ihrer Meinung nach Rohrotenongehalte eine bessere Annäherung an die wirklich in einer Wurzel oder einem Extrakt vorhandene Rotenonmenge zeigen als Reinrotenongehalte.

K. Fresenius.

Phosphatuntersuchung. Zur Frage der Citronensäurelöslichkeit von Naturphosphaten (Apatiten) schreiben A. Schloede, B. Meppen und O. B. Jörgensen[5]): Die Anwesenheit geringer Mengen Fluor-Ionen setzt die Löslichkeit von Hydroxylapatit fast auf die eines oberflächengleichen Fluorapatits herab. Letztere Beobachtung ist wesentlich für die Beurteilung der Anwendbarkeit der Wagnerschen Methode auf Naturphosphate, da diese praktisch ausnahmslos fluorhaltig sind und sich so „Löslichkeitswerte" ergeben, die den in ihnen enthaltenen Apatit nur als Fluorapatit erscheinen lassen.

Über den Ersatz von Citronensäure durch Milchsäure in der Thomasmehlanalyse berichten A. Heiduschka und H. Wünsche[6]). Sie verwenden Lösungen mit 1%, 2% und 3% Milchsäure und vergleichen die Mengen der darin löslichen Phosphorsäure von Thomasschlacken mit der Lösewirkung von Citronensäurelösungen gleicher Konzentration. Die Ergebnisse waren überraschend gute, die Differenzen lagen innerhalb des Analysenspielraumes (0,3% Phosphorsäure). Auch bei verschiedener Schütteldauer konnte das gleiche festgestellt werden. Die geringsten Unterschiede wies die Methode von N. v. Lorenz auf. Weiterhin wurden vier Thomasmehle mit 2%igen Lösungen behandelt und die Phosphorsäure nach der Eisencitratmethode von M. Popp und der Methode von

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **106**, 451 (1936). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **58**, 194 T (1939). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 684 (1938). — [4]) R. S. Cahn, R. F. Phipers und J. J. Boam, Journ. Soc. Chem. Ind. **57**, 200 (1938). — [5]) Angew. Chem. **52**, 316 (1939). — [6]) Chem. Ztg. **63**, 317 (1939).

N. v. Lorenz untersucht. Der durchschnittliche Unterschied nach M. Popp betrug 0,28%, nach N. v. Lorenz 0,20%. Beide Male wurde nur eine höhere Abweichung von 0,41% als der zulässige Analysenspielraum erhalten. Es ist also voraussichtlich möglich, die Thomasmehle nach der Milchsäurelöslichkeit zu bewerten. K. Fresenius.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. W. Dehio.

Literatur. R. Dietzel, W. Paul und P. Tunmann, Analyse organischer Arzneimittel. Verlag der Süddeutschen Apotheker-Zeitung, Stuttgart 1940. 49 Seiten mit 4 Abbildungen. Preis brosch. RM. 1.50.

Das kleine Büchlein, das einen Sonderdruck von drei Abhandlungen aus der Süddeutschen Apotheker-Zeitung darstellt, bringt einen neuen Analysengang für die Untersuchung organischer Arzneimittel, der im pharmazeutischen bzw. lebensmittelchemischen Hochschulunterricht bei der Ausbildung von Studierenden zur Anwendung gelangen soll; er ist auf die grundlegenden Verfahren „Destillation" und „Ausschüttelung" aufgebaut. Das Büchlein, das manche Anregung gibt, wird auch von dem in der Praxis stehenden Chemiker in geeigneten Fällen herangezogen werden können. R. Fresenius.

Zur Bestimmung von Chloreton[1]) **in Arzneimitteln** hat G. Vastagh[2]) eine Methode bekanntgegeben. Da das Chloreton mit Wasserdampf leicht flüchtig ist und außerdem auch häufig in Salben und anderen fettigen Zubereitungen angewendet wird, so verwendet Vastagh zu seiner Abtrennung die Wasserdampfdestillation, zu deren Ausführung er den Apparat von E. Schulek und G. Vastagh[3]) benutzt. Zu der Einwage setzt man etwa 50 *ccm* Wasser und wenig Bimssteingrieß hinzu und achtet darauf, daß der Inhalt des Destillationskolbens nicht alkalisch reagiert, in welchem Falle man etwas Borsäure hinzufügt. Die Vorlage beschickt man mit 25 *ccm* einer normalpropylalkoholischen 0,5 n-Kalilauge. Nach Beendigung der Destillation spült man das Kühlrohr gut nach und verseift das Chloreton, indem man zum Destillat etwas Bimssteingrieß hinzugibt, einen Rückflußkühler aufsetzt und etwa 1 Stde. über kleiner Flamme kocht. Nach Beendigung der Verseifung muß man die organische Substanz zerstören, da eine direkte Titration nicht gut möglich ist. Zu diesem Zweck bringt man das Material in einen Nickeltiegel von etwa 85 *ccm* Inhalt und verdampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbad möglichst zur Trockne. Dann erhitzt man zuerst vorsichtig, später stärker, bis die Gasentwicklung aufhört und kein Schäumen der Masse mehr zu bemerken ist. Sollte aus den Dichtungen der Apparatur etwas Paraffinöl mit übergegangen sein, so setzt man vor dem Erhitzen des Tiegels 1—2 *g* festes Kaliumhydroxyd hinzu. Nach Zerstörung der

[1]) Aceton-Chloroform (tertiärer Trichlorbutylalkohol). — [2]) Pharm. Zentralhalle 78, 497 (1937). — [3]) Diese Ztschrft. 84, 167 (1931).

organischen Substanz läßt man erkalten, löst die Masse in wenig Wasser, gibt die Lösung in einen Kolben und überläßt sie einige Stunden der Ruhe. Man filtriert, säuert das Filtrat mit Salpetersäure schwach an, gibt 10 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung sowie 1 *ccm* 10%ige EisenIII-nitratlösung hinzu und titriert mit einer 0,1 n-Kaliumrhodanidlösung den Silberüberschuß zurück. Die gefundene Menge Chlor, multipliziert mit 1,668, ergibt die im Destillat enthaltene Menge Chloreton. W. Dehio.

Eine colorimetrische Halbmikromethode zur Bestimmung giftiger Alkaloide beschreibt P. Duquénois[1]). Er benutzt dazu eine Lösung von Reinecke-Salz $NH_4[(SCN)_4Cr(NH_3)_2]$, mit der die Alkaloide besser gefällt werden als mit den Fällungsmitteln Silicowolframsäure und Mercurojodid. Nach der Fällung kann man filtrieren und im Colorimeter vergleichen. Zur Ausfällung der Alkaloide reinigt man die auf üblichem Wege erhaltenen Mengen von allen farbigen Verunreinigungen, die die Rosafärbung des Reagenses verändern könnten, und löst das gereinigte Alkaloid in 1 *ccm* reinem destillierten Wasser, das mit Salzsäure im Verhältnis 1:1000 angesäuert ist. Dann stellt man sich eine Lösung von reinem Reinecke-Salz her, die keine Reaktion der Sulfocyangruppe geben darf. Dazu löst man 0,159 *g* des Salzes in 20 *ccm* reinem, kaltem destillierten Wasser. Die Lösung filtriert man durch ein aschefreies kleines Filter und erhält so eine klare Lösung, die 7,95 *mg* in 1 *ccm* enthält. Von dieser Lösung setzt man 1 *ccm* zur Lösung des Alkaloides hinzu, wobei sich sofort eine rosa Fällung bildet. Da bei vielen Alkaloiden die völlige Ausfällung nur langsam erfolgt, so schlägt Duquénois vor, die Flüssigkeit 10—20 Stdn. im Eisschrank stehen zu lassen und dann durch eine Glasfilternutsche, wie man sie bei der Zuckerbestimmung nach Bertrand braucht, zu filtrieren. Die Glasfilternutsche eignet sich besser zur Filtration als ein aschefreies Filter, da die Cellulose stets etwas Farbstoff absorbiert. Das Filtrat vergleicht man dann colorimetrisch mit der ebenso verdünnten Typlösung und berechnet aus dem Verbrauch des Salzes die Alkaloidmenge. Die Typlösung hat Duquénois bei 5 und 3 *mm* Schichtdicke geprüft, und die Versuche zeigten, daß das Beer-Lambertsche Gesetz bei einem Gehalt von 7,95 bis zu 3 *mg* Reinecke-Salz in 2 *ccm* anwendbar ist. Sollte zu viel von dem Salz ausfallen, so kann man noch 1 *ccm* der Reagenslösung zur Alkaloidfällung zusetzen, muß aber die Volumveränderung bei der Berechnung berücksichtigen, da sonst eine Korrektur anzuwenden ist. Nach den Versuchen wurden durch 1 *mg* Reinecke-Salz 1,18 *mg* salzsaures Morphin gefällt. W. Dehio.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. K. Hinsberg.

Literatur. E. Abderhalden, Physiologisches Praktikum. Teil I: Physiologisch-chemisches Praktikum. Vierte, völlig umgearbeitete

[1]) Ann. falsific. **32**, 95 (1939).

Auflage. VII, 88 Seiten mit 70 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1940. Preis brosch. RM. 3.—.

Wie aus dem Vorwort hervorgeht, unterscheidet sich die neue Auflage wesentlich von den früheren, bei deren Abfassung andere Gesichtspunkte maßgebend waren als sie heute zu beachten sind. Früher beteiligten sich, abgesehen von den Studierenden der Medizin, die an vorgeschriebenen physiologisch-chemischen und allgemein physiologischen Übungen und Kursen teilnahmen, sehr viele Studenten, die ihre Kenntnisse erweitern wollten, ferner Ärzte und Chemiker, die sich auf dem einen oder anderen Gebiet methodisch fortbilden wollten. Deshalb brachten die früheren Auflagen Versuche für Anfänger und Fortgeschrittene. Da heute ein zusätzliches Studium nur in seltenen Fällen durchgeführt werden kann, sind die Verfahren, die einen größeren Zeitaufwand erfordern und umfassendere Kenntnisse voraussetzen, in die neue Auflage nicht mehr aufgenommen worden. Aus Gründen der Zweckmäßigkeit ist das Praktikum in einen physiologisch-chemischen und einen allgemein physiologischen Teil geteilt worden.

Der vorliegende erste Teil bringt zunächst die Grundregeln und allgemeinen Methoden beim chemischen Arbeiten, lesenswerte Ausführungen über die Protokollführung und einen allgemeinen Gang zur Untersuchung einer unbekannten Substanz. Anschließend wird der qualitative Nachweis anorganischer Bestandteile behandelt und dann der qualitative Nachweis organischer Bestandteile. Hierauf folgen die quantitativen Methoden, und zwar werden einige gewichtsanalytische, einige maßanalytische Bestimmungsmethoden und eine quantitative Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl im Halbmikroapparat beschrieben. Das letzte Kapitel bringt Beispiele der Gewinnung organischer Verbindungen durch Synthese und Hydrolyse. Eine Fülle von Material ist in gedrängter Kürze verarbeitet. Überall erkennt man den erfahrenen Hochschullehrer. Die Darstellung zeichnet sich durch Knappheit und Klarheit aus. Sehr sauber gezeichnete Abbildungen erleichtern das Verständnis. R. Fresenius.

Organische Säuren in biologischen Stoffen. Unter den für den Kohlenhydratstoffwechsel wichtigen Ketosäuren steht die Brenztraubensäure im Mittelpunkt der Untersuchung, da der gesamte Kohlenhydratstoffwechsel, soweit unsere Kenntnisse heute reichen, über diese Säure verläuft. Ausgehend vom Glykogen, erfolgt zuerst eine Phosphorylierung unter Bildung von Hexosemonophosphorsäure und Hexosediphosphorsäure, die alsdann durch enzymatische Einwirkungen in Triosephosphorsäure zerfällt, welche ihrerseits wieder durch eine Cannizzarosche Reaktion in Brenztraubensäure übergeführt wird. Die Brenztraubensäure selbst kann nun auf verschiedenste Weise weiter abgebaut werden.

1. Entweder wird sie durch Einwirkung der Decarboxylase unter Bildung von Acetaldehyd und Kohlensäure umgesetzt oder sie wird

2. durch intramolekularen Umsatz in Essigsäure umgewandelt, die ihrerseits wieder in Bernsteinsäure verwandelt werden soll, oder sie wird

3. nach der von Szent-Györgyi aufgestellten Theorie unter intermediärer Bildung von Citronensäure, Oxalessigsäure und Fumarsäure zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt.

Es ist deshalb verständlich, daß sowohl über ihre physiologische Stellung als auch über ihre Bestimmungsmethoden eine sehr große Literatur entstanden ist. Die Bestimmungsmethoden kann man einteilen in Farbreaktionen, die die Eigenschaft der Brenztraubensäure benutzen, mit Salicylaldehyd ein Kondensationsprodukt, das o-Dioxybenzalaceton zu bilden, welches in Kaliumhydroxydlösung mit orangegelber Farbe löslich ist und colorimetrisch bestimmt werden kann. Diese Methode hat den Nachteil, daß auch Aceton eine ähnliche Reaktion gibt, die zudem viel empfindlicher ist, und auch Kohlenhydrate dieselbe Farbreaktion geben, so daß man in biologischen Substraten mit vielfachen Störungen zu rechnen hat. Das Aceton kann zwar durch Kochen entfernt werden, ebenso etwa vorhandener Acetaldehyd, doch ist es noch nicht vollkommen gelungen, die Kohlenhydrate aus einem Extrakt zu entfernen, ohne gleichzeitig die Reaktion mit Brenztraubensäure zu schädigen.

Die zweite Reaktion gründet sich auf der Bildung der Additionsverbindung der Ketosäure mit Natriumbisulfit, welche in üblicher Weise durch Jodtitration bestimmt werden kann. Auch hierfür gelten die oben angegebenen Vorbehalte, da naturgemäß alle Verbindungen, die eine Carbonylgruppe enthalten, mit Natriumbisulfit ähnliche Additionsverbindungen liefern.

Die dritte Möglichkeit besteht in der colorimetrischen Auswertung des Kondensationsproduktes mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin, welches in Alkali mit braunroter Farbe löslich ist. Da alle Carbonylverbindungen, die keine Carboxylgruppe enthalten, nur Kondensationsprodukte liefern, welche in Alkali nicht löslich sind, ist mit dieser Methode eine weitgehende Abtrennung von störenden anderen Stoffen möglich. Mitbestimmt wird noch die Oxalessigsäure. Viertens ist es möglich, die Brenztraubensäure durch Einwirkung von nascierendem Wasserstoff, z. B. aus Zinkstaub und Schwefelsäure, zu Milchsäure zu reduzieren und anschließend die so gebildete Milchsäure zu bestimmen und daraus den Brenztraubensäuregehalt zu berechnen. Eine kurze Übersicht über die verschiedenen Methoden und über die bis jetzt bekannten physiologischen Umsetzungen findet sich bei Franz Eduard Crusius[1]) aus dem medizinisch-chemischen Laboratorium der Universität Helsinki.

Die Abscheidung der Brenztraubensäure als 2,4-Dinitrophenylhydrazon geht auf Arbeiten von C. Neuberg[2]) und von Pi-Suñer[3]) zurück, die aber beide noch keine vollkommen quantitative Methode ausgearbeitet haben. Aus Blut wurde die Brenztraubensäure zuerst von Tsutomu Shindo[4]) isoliert, der dabei folgende Methodik anwandte:

[1]) Acta phys. Skand. 2, Suppl. 3 (1940). — [2]) C. Neuberg u. Maria Kobel, Biochem. Ztschrft. 216, 493 (1929); weitere Lit. bei Crusius a. a. O. — [3]) A. Pi-Suñer u. M. Farrán, Biochem. Ztschrft. 256, 241 (1932) u. ebenda 827, 113 (1936); vgl. diese Ztschrft. 115, 206 (1938/39). — [4]) Ztschrft. physiol. Chem. 251, 285 (1938).

Im Anschluß an frühere Arbeiten von H. Westerkamp[1]) sowie von R. E. Johnson und H. T. Edwards[2]) berichtet er über die Isolierung von Brenztraubensäure als 2,4-Dinitrophenylhydrazon aus dem Blut von B_1-avitaminotischen Tauben und menschlichen Beriberi-Kranken. 20 Teile Blut und 1 Teil 20%ige Trichloressigsäure bleiben bei Zimmertemperatur 1 Stde. stehen und werden dann filtriert, darauf wird das Koagulum noch zweimal mit 5%iger Trichloressigsäure verrieben und ausgezogen; die vereinigten Auszüge werden mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2 n-Salzsäure versetzt, und zwar 5 *ccm* auf je 20 *ccm* Filtrat. Der Ansatz bleibt eine Woche bei Zimmertemperatur stehen unter zeitweiligem Schütteln, dann wird das abgeschiedene Hydrazon zusammen mit dem überschüssigen Reagens mit Essigester im Scheidetrichter wiederholt extrahiert, und zwar so lange, bis die wäßrige Schicht farblos wird. Die Essigesterlösung wird dann mit 25%iger Sodalösung wiederholt ausgezogen, bis in der Sodalösung keine braune Färbung mehr auftritt. Der Carbonatauszug wird mit konz. Salzsäure schwach angesäuert und mit Essigester ausgeschüttelt, bis die wäßrige Phase farblos wird. Diese Behandlung wird noch 4—5mal wiederholt, der letzte Essigesterextrakt 2—3mal mit kaltem Wasser gewaschen und dann bei Zimmertemperatur abgedampft. Der braungelbe Rückstand wird wiederholt in Carbonatlösung aufgenommen und mit Salzsäure gefällt. Die Krystalle zeigen den Schmelzpunkt von 212 bzw. 213° und geben keine Depression. Aus 150 *ccm* Menschenblut werden 2 *mg*, aus 48 *g* Taubenblut 1,5 *mg* isoliert.

Auch A. Hahn und H. Niemer[3]) haben die Isolierung der Brenztraubensäure aus Muskeln beschrieben, allerdings unter Verwendung von größeren Mengen. Sie geben zuerst folgende Vorschrift an:

Bei Gegenwart von Hexosediphosphorsäure und im ausgewaschenen Muskel, wo auch wahrscheinlich Hexosephosphate entstehen und die Bestimmung stören, kommt man zum Ziel, wenn man mit kolloidalem Ferrihydroxyd enteiweißt, wodurch die Hexosephosphate gefällt werden. Auch ist es zweckmäßig, in Versuchen mit Methylenblauzusatz diesen Farbstoff erst durch H_2S zu reduzieren, weil die Leukoverbindung beim Enteiweißen fest an dem Muskelrückstand haftet. Man kann sich dann das Aussalzen des Methylenblaus mit Ammoniumchlorid sparen. Die beschriebene Methode hat den Vorteil, streng spezifisch zu sein, da die Brenztraubensäure in Form ihres reinen Phenylhydrazons isoliert wird.

Als Beispiel wird folgender Ansatz angeführt:

100 *g* ausgewaschener Muskelbrei; 100 *ccm* 1,25%ige Methylenblaulösung in $^1/_{15}$ m-Phosphatlösung (p_H-Wert 7,0); 80 *ccm* Wasser, mit 2 *g* Semicarbazid versetzt und neutralisiert; 20 *ccm* Wasser mit 1 *g* Hexosediphosphorsäure.

Zur Herstellung der Hexosediphosphorsäure werden 6 *g* Calciumsalz (I. G.-Farbenindustrie) in 30 *ccm* Wasser aufgeschwemmt und mit einer Aufschlämmung von 2,6 *g* krystallisierter Oxalsäure in 40 *ccm* Wasser vermischt. Nach halbstündigem Schütteln auf der Maschine wird

[1]) Biochem. Ztschrft. **263**, 239 (1933). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **118**, 427 (1937). — [3]) Ztschrft. f. Biol. **95**, 169 (1934).

vom Calciumoxalat abfiltriert, das Filtrat neutralisiert und auf 100 *ccm* aufgefüllt. 20 *ccm* entsprechen etwa 1 *g* Hexosephosphorsäure.

Nach Digestion im Vakuum wird in das Reaktionsgefäß H_2S eingeleitet, und zwar ohne zu schütteln, bis Druckausgleich eingetreten ist. Die Gefäße werden wieder verschlossen und so lange geschüttelt, bis Entfärbung eingetreten ist. Der Inhalt wird darauf in ein Becherglas gespült und zum Sieden erhitzt, worauf eine siedende Lösung von 170 *g* Ammoniumsulfat in 300 *ccm* Wasser zugesetzt und nochmals kurz aufgekocht wird. Danach wird sofort filtriert und das Filter auf einer Nutsche scharf abgepreßt. Das Gesamtfiltrat von etwa 600 *ccm* wird auf 1 *l* aufgefüllt und nach vollständiger Abkühlung tropfenweise mit 50 *ccm* kolloidaler 10%iger Eisenhydroxydlösung versetzt. Es entsteht ein flockiger Niederschlag. Man setzt noch 5 *ccm* 10%ige Ammoniaklösung zu, um eine Adsorption des Semicarbazons der Brenztraubensäure zu verhindern. Vom Filtrat nimmt man einen aliquoten Teil, macht mit Salzsäure schwach kongosauer, gibt 2 *ccm* Benzaldehyd hinzu, läßt 1 Stde. bei 10° stehen, macht dann mit Natronlauge schwach alkalisch und erreicht so, daß nur das unlösliche Semicarbazon des Benzaldehyds ausfällt. Zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds wird zweimal mit alkoholfreiem Äther ausgeschüttelt, sodann werden die Ätheranteile einmal mit Wasser gewaschen und diese Waschwässer mit der Hauptfraktion vereinigt. Nun wird schwach sauer gemacht, bei 60° im Vakuum auf 500 *ccm* eingeengt und die schwach blau oder grünlich gefärbte Lösung nach dem Abkühlen mit 1 *g* salzsaurem Phenylhydrazin in 30 *ccm* Wasser versetzt. Über Nacht ist die Krystallisation im Eisschrank beendet; man saugt dann auf ein vorgewogenes Glasfilter G 3 ab, wäscht mit eiskaltem Wasser bis zur Sulfatfreiheit, wozu gewöhnlich 3maliges Füllen des Glasfilters mit Wasser genügt, trocknet bei 65° und wägt.

Der Schmelzpunkt der Substanz war 186—190° (theor. 190—192°). Die Abweichung zweier Parallelversuche blieb innerhalb 10% Fehler; bei einer absoluten Menge von 100—500 *mg* Brenztraubensäure wurden 87—104% wiedergefunden.

Diese Vorschrift haben Hahn und Niemer später verbessert; sie beschreiben nun gemeinsam mit Ilse Fischbach[1]), wie auch nach Zusatz von Hexosediphosphorsäure zuverlässige Werte erhalten werden können.

100 *g* Muskulatur, 100 *ccm* Methylenblaulösung (1,25% in $^1/_{15}$ m-Phosphatlösung vom p_H-Wert 7,0), 2 *g* neutrales Semicarbazid (in 80 *ccm* Wasser gelöst) und 1 *g* Hexosediphosphorsäure, welche aus dem Ca-Salz durch Umsatz mit Oxalsäure hergestellt wird, werden im Vakuum digeriert. Dann wird, ohne zu schütteln, Schwefelwasserstoff bis zum Druckausgleich eingeleitet. Daraufhin werden die Gefäße verschlossen und bis zum Verschwinden der Farbe geschüttelt. Der Ansatz wird quantitativ in ein Becherglas übergeführt und zum Sieden erhitzt, worauf eine heiße Lösung von 170 *g* Ammoniumsulfat in 300 *ccm* Wasser zugesetzt wird.

[1]) Ztschrft. f. Biol. 97, 582 (1936).

Es wird noch einmal aufgekocht und heiß durch ein Faltenfilter filtriert; dieses wird auf einer Nutsche scharf abgepreßt und das Filtrat auf 1000 *ccm* aufgefüllt. Nach vollständigem Abkühlen werden 50 *ccm* kolloidale 10%ige Eisenhydroxydlösung und 5 *ccm* 10%iges Ammoniak zugegeben. Man filtriert erneut, säuert einen aliquoten Teil mit Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion an und setzt 2 *ccm* Benzaldehyd zur Abscheidung des überschüssigen Semicarbazids zu. Es wird bis zur beginnenden Krystallisation gerührt und weiter 1 Stde. bei 10° stehen gelassen. Danach macht man mit NaOH schwach alkalisch, um das mitausgefallene Semicarbazon der Brenztraubensäure in Lösung zu bringen, saugt das Semicarbazon des Benzaldehyds ab und schüttelt den Benzaldehyd aus der Lösung zweimal mit alkoholfreiem Äther aus. Der Äther wird mit Wasser gewaschen, welches wieder dem Ansatz zugefügt wird. Die wäßrige Lösung wird im Vakuum bei 60° auf 500 *ccm* eingeengt, nachdem sie mit Salzsäure schwach lackmussauer gemacht war. Sie ist blau oder grünlich gefärbt. Der kalten Lösung setzt man 1 *g* Phenylhydrazinchlorhydrat in 30 *ccm* Wasser zu, läßt über Nacht im Eisschrank stehen, saugt dann auf einer Glasnutsche (Jena G 3) ab, wäscht mit Eiswasser bis zur Sulfatfreiheit, trocknet bei 65° und wägt. Eine Neufassung dieser Bestimmungsmethoden auf colorimetrischer Grundlage ist von G. D. Lu[1]) mitgeteilt worden.

Prinzip: Brenztraubensäure wird zuerst in ihr 2,4-Dinitrophenylhydrazon verwandelt. Dieses wird mit Äthylacetat aus der wäßrigen Lösung extrahiert. Das Hydrazon der Brenztraubensäure (BTS.) wird vom Überschuß an Hydrazin und den anderen Hydrazonen der Aldehyd- und Ketonderivate durch Extraktion mit Na_2CO_3-Lösung abgetrennt. Spuren von Hydrazin oder Hydrazon, die durch das Äthylacetat mit aufgenommen und in der wäßrigen Na_2CO_3-Lösung gelöst sind, werden mit einer frischen Menge von Äthylacetat entfernt. Die stabile rote Farbe, die durch Hinzufügen von NaOH zu dem Na_2CO_3-Extrakt des 2:4-Dinitrophenylhydrazons der BTS. entwickelt wird, wird colorimetrisch mit Hilfe eines photoelektrischen Colorimeters bestimmt. Die Interferenz der gelben Farbe wird durch Benutzen eines hellen Filters ausgeschaltet. Es läßt sich auch jedes andere Absolutcolorimeter unter Verwendung eines entsprechenden Filters verwenden.

Lösungen: 5- und 10%ige Trichloressigsäure; 0,1%ige Lösung von 2:4-Dinitrophenylhydrazin in 2 n-Salzsäure; reines Äthylacetat; n-Natronlauge; 10%ige Na_2CO_3-Lösung.

2 oder 3 Tropfen frisch geschüttelten Blutes werden direkt in ein genau gewogenes 10 *ccm*-Zentrifugenglas, das 1,0 *ccm* 10%ige Trichloressigsäure enthält und sorgfältig unter 0° abgekühlt ist, gegeben. Nach gutem Mischen wird wieder auf 0,1 *mg* genau gewogen; zweckmäßig ist es auch, die 0,2 *ccm*-Spezialblutpipette (1937 von Harrison für die Mikrozuckeranalyse beschrieben) zu benutzen. Das gefällte Eiweiß wird 10 Min. nach der Blutentnahme abzentrifugiert. Die überstehende klare Flüssigkeit wird quantitativ in ein gewöhnliches Reagensglas (1) übergeführt. Das

[1]) Biochem. Journ. **33**, 249 (1939).

Eiweißpräzipitat wird mit 1 *ccm* 5%iger Trichloressigsäure gemischt und nach 2 Min. Stehenlassen wieder zentrifugiert, worauf die überstehende Flüssigkeit zu 1 hinzugefügt wird. Zu den vereinigten Trichloressigsäureauszügen wird 1 *ccm* 2:4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung hinzugefügt. Die Mischung muß 10 Min. bei Zimmertemperatur stehen. Sie wird dann mit 2 *ccm* Äthylacetat extrahiert und gut geschüttelt. Wenn die zwei Schichten sich abgesetzt haben, wird die untere saure Schicht quantitativ mit einer spitz ausgezogenen Pipette in ein weiteres Glas (2) gebracht und hier nochmals mit 1,0 *ccm* Äthylacetat extrahiert. Die rein wäßrige Schicht wird jetzt beseitigt und der Äthylacetatauszug zu 1 hinzugefügt. Die vereinigten Äthylacetatauszüge enthalten alles unveränderte Hydrazin und das gebildete Hydrazon. Aus einer Bürette werden genau 2 *ccm* Na_2CO_3-Lösung zu 2 hinzugefügt, darauf wird gut gespült und das Ganze zu 1 gegeben; dessen Inhalt wird dann mit Hilfe derselben Pipette gut gemischt und kann ein drittes Mal für 3 Min. extrahiert werden. Wenn die Trennung vollendet ist, kommt die Na_2CO_3-Schicht nach 2 zurück. — Diese Extraktion mit Na_2CO_3-Lösung wird zweimal mit jedesmal 2 *ccm*-Anteilen von Na_2CO_3-Lösung wiederholt. Die vereinigten Na_2CO_3-Lösungen in 2 werden zum letztenmal mit 1,0 *ccm* Äthylacetat extrahiert. Der klare Na_2CO_3-Auszug, der nicht mehr oder noch gelb sein mag, je nach der Menge des anwesenden Hydrazons, wird quantitativ in ein sauberes Glas 3, in dem sich 4 *ccm* n-Natronlauge befinden, übergeführt. Eine stabile rote Farbe entwickelt sich, deren Farbtiefe nach 10 Min. konstant ist; sie kann mit einem photoelektrischen Colorimeter mit Wrattenfilter[1]) Nr. 62 und Hellfilter gemessen werden. Die genaue Menge der gegenwärtigen BTS. wird aus einer Eichkurve abgelesen. (Es ist notwendig, einen Leerversuch mit Trichloressigsäure und Hydrazin als Kontroll-Lösung anzusetzen, der in gewöhnlicher Weise extrahiert wird; wird der Versuch richtig ausgeführt, so ist die Flüssigkeit beim Leerversuch farblos.)

Die Eichkurve wird folgendermaßen konstruiert:

Ein reines Präparat von 2:4-Dinitrophenylhydrazon, das in Äthylacetat gelöst ist, kann benutzt werden, aber eine reine Brenztraubensäurelösung ist vorzuziehen. Die reine BTS.-Lösung wird durch dreimalige Redestillation im Vakuum hergestellt, die Fraktion siedet bei 10 *mm* Druck bei 55—66°. Die in einer Kältemischung stehende klare Lösung krystallisiert bei —4°. Die Krystalle werden sorgfältig in einem Wägeschälchen gewogen und dann in 50 Raumteilen eiskalten, frisch destillierten Wassers aufgelöst. Nach Neutralisation mit NaOH, wobei man aufpassen muß, daß die Temperatur nicht ansteigt, wird die Pyruvatlösung auf 1% gebracht. Die genaue Konzentration der Lösung wird durch ihr Bisulfitbindungsvermögen geprüft. Die so bereitete Standardlösung wird weiter auf eine Konzentration von 5 γ/*ccm* verdünnt. Doppelte Reihen von Gläschen, die Brenztraubensäure von 2—20 γ enthalten, werden angesetzt und die oben beschriebenen Versuche durchgeführt. Die rote Farbe ist

[1]) Monochromatisches Filter.

von Anfang an bis zu einer Dauer von über 90 Min. beständig Die Galvanometerausschläg geben eine gerade Linie.

Die Methode gestattet, Mengen von 2 γ in 10 *ccm* mit einem Fehler von 1,5% zu bestimmen.

2:4-Dinitrophenylhydrazone anderer Ketosäuren geben auch eine rote Farbe, aber bei den Konzentrationen, in denen sie im menschlichen Blute entweder unter normalen oder pathologischen Bedingungen vorkommen, spielen diese Stoffe keine Rolle[1]).

Wenn man, anstatt zu schütteln, sorgfältig mit Hilfe der Pipette in einem besonderen Trichter mischt, gibt es keinen Schaum und daher auch keine Schwierigkeit mit der genauen Trennung der zwei Schichten. — Unter den angegebenen Bedingungen ist die Farbe anderer Ketosäuren (in größeren Mengen) gelblich, wenn sie bei Zimmertemperatur stehen, nachdem man die Natronlauge zugefügt hat. Diese Reaktion, die von M. Jowett und J. H. Quastel benutzt wird, ist für die BTS.-Bestimmung nicht brauchbar beim Studium physiologischer und pathologischer Vorgänge, weil die Änderungen der Blut-BTS. sehr gering sind und die Methode nicht spezifisch genug ist.

Über die Bestimmung der Oxalsäure im Blutserum berichten J. F. Magerl und R. Rittmann[2]).

Die Angaben über den Oxalsäuregehalt des Blutserums schwankten in ungeheuren Grenzen, die ganz sicher auf methodische Fehler zurückzuführen sind. Wie Magerl und Rittmann richtig betonen, werden bei einer direkten Oxalsäurefällung mit Calcium aus Serumfiltraten außer der Oxalsäure auch noch andere Säuren mitbestimmt, die ebenfalls unlösliche Calciumsalze liefern. Die Autoren knüpfen deshalb an frühere Arbeiten von G. Klein und O. Werner[3]) und von G. Meyer zu Hörste[4]) an, die eine Abtrennung der Oxalsäure von Bernstein-, Äpfel-, Wein- und Citronensäure durch Sublimation versucht haben. Sie enteiweißen das Serum mit Trichloressigsäure und Salzsäure und schließen eine Vakuum-Destillation-Sublimation an in der Annahme, daß bei der von ihnen vorgeschlagenen Technik nur Oxalsäure übergeht, wofür aber keine direkten Beweise erbracht werden. Immerhin finden sie bei mikroskopischer Beobachtung des Calciumsalzniederschlages, daß dieser einheitlich aussieht, während er bei direkter Fällung aus verschiedenen Krystallformen besteht. Im einzelnen geben sie folgende Vorschrift: 5 *ccm* Serum werden mit 5 *ccm* 10%iger Trichloressigsäure und 0,5 *ccm* Salzsäure (5fach verdünnt) möglichst bald nach der Blutentnahme und Abtrennung des Blutkuchens, keinesfalls später als 2 Stdn. nach der Blutentnahme, enteiweißt. Das gefällte Eiweiß wird durch Zentrifugieren abgetrennt und die ganz klare Lösung quantitativ in einen Scheidetrichter (Abbildung im Original) gegossen. Mit der Wasserstrahlpumpe wird nun ein Vakuum erzeugt

[1]) Siehe hierzu auch H. Westerkamp, Biochem. Ztschrft. **263**, 239 (1933); Z. Dische und S. S. Robbins, Biochem. Ztschrft. **271**, 304 (1934); C. Fromageot und P. Desnuelle, Biochem. Ztschrft. **279**, 174 (1935). — [2]) Klin. Wochenschrift **17**, 1078 (1938). — [3]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **143**, 141 (1924). — [4]) Ztschrft. physiol. Chem. **168**, 196 (1927).

und die Flüssigkeit tropfenweise (Wasserbad 70°, Kolben ganz im Bad) in den Kolben einfließen gelassen, wobei sich in der Vorlage das Destillationswasser zusammen mit der Oxalsäure ansammelt. Ist alles Wasser übergegangen, wird der Scheidetrichter mit 1 Tropfen Wasser nachgespült und dieser Tropfen ebenfalls überdestilliert. Dann steigert man die Wasserbadtemperatur bis zum Kochen und „sublimiert" den Rest der Oxalsäure innerhalb ½ Stde. vollkommen über. Die Verbindung zum Destillationskolben wird nun unterbrochen, etwas Wasser durch den Kühler in die Vorlage gesaugt und der gesamte Inhalt der Vorlage auf etwa 5 *ccm* eingeengt. Darauf wird die Oxalsäure mit 2 *ccm* Kalkwasser gefällt, mit Natronlauge unter Verwendung von Methylrot bis zum p_H-Wert 5 (Umschlag nach Rosarot) neutralisiert und 12 Stunden im Eisschrank zur Krystallisation belassen. Dabei sind angerauhte Zentrifugengläser vorteilhaft, um die Krystallisation zu begünstigen. Nachdem die Krystalle ausgefällt sind, versetzt man mit 0,5 *ccm* einer 0,54%igen Magnesiumsulfatlösung und 1—2 Tropfen 20%iger Natronlauge, zentrifugiert scharf, wäscht den Niederschlag in üblicher Weise mit 1%igem Ammoniak aus und titriert in bekannter Weise bei 70—80° mit 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung, nachdem der Niederschlag in 2/3 n-Schwefelsäure gelöst worden ist. Die Differenz zwischen vorgelegter 0,01 n-Permanganatlösung und verbrauchter Thiosulfatlösung mal 0,45 ergibt die Menge Oxalsäure, vgl. hierzu W. Merz und S. Maugeri[1]). Unter den angegebenen Bedingungen soll dieser Wert mit 20 multipliziert die Oxalsäure in 100 *ccm* Serum darstellen. Außerdem werden 0,15 *mg* als Fehlerkorrektur zu diesem Wert zugezählt.

Zu der Berechnung ist zu sagen, daß die Autoren das Flüssigkeitsvolumen des Eiweißniederschlages nicht in Rechnung stellen und infolgedessen einen großen Fehler machen. Richtiger ist es, von dem klaren Zentrifugat einen möglichst großen aliquoten Teil zu nehmen und daraus den entsprechenden zur Analyse verwendeten Serumanteil zu berechnen. Die Kritik, die Magerl und Rittmann an der Berechnungsweise von R. Jürgens und G. Spehr[2]) üben, ist unzutreffend. Diese Autoren haben ihrer Berechnung die richtigen Verhältnisse zugrunde gelegt, während Magerl und Rittmann bei der Berechnung unzutreffende Annahmen machen. Es erscheint angebracht, die Richtigkeit der Methode vorerst genau nachzuprüfen (K.H.). K. Hinsberg.

[1]) Ztschrft. physiol. Chem. **201**, 31, 35 (1931). — [2]) Deutsch. Arch. klin. Med. **174**, 456 (1933).

Berichtigung.

Wie der Autor mitteilt, muß es im Heft 5/6 des Bandes **120**, Seite 167, Zeile 5 von unten heißen: „0,001%" statt „0,0001%".